

Anwendung statistischer Versuchsplanung und multivariater Datenanalyse zur Charakterisierung von Trinkwasserrohren aus Kunststoffen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Herrn Diplomchemiker (Umweltchemie) Alexander Thieme
geboren am 15.03.1988 in Gotha

Gutachter:

1. Prof. Dr. Jürgen W. Einax, Jena

2. PD Dr. Wolf von Tümpling, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 02.11.2016

Inhaltsverzeichnis

	<i>Seitenzahl</i>
Abkürzungsverzeichnis	IV
Formelverzeichnis.....	VI
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Bewertung von einzusetzenden Kunststoffen in der Trinkwasserversorgung.....	3
2.2 Chlordioxid in der Trinkwasseraufbereitung.....	6
2.3 Charakterisierung des untersuchten Rohrmaterials.....	8
2.3.1 Polyethylen	9
2.3.2 Peroxidisch-vernetztes Polyethylen	10
2.3.3 Elektronenstrahl-vernetztes Polyethylen.....	11
2.3.4 Polyethylene mit erhöhter Temperaturbeständigkeit.....	12
2.4 Analysenmethoden	13
2.4.1 Hochleistungsflüssigchromatographie mit hochaufgelöster Massenspektrometrie	13
2.4.2 Dampfraumanalyse mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	17
2.5 Chemometrische Methoden.....	18
2.5.1 Statistische Versuchsplanung	18
2.5.2 Hauptkomponentenanalyse	25
2.6 Das TTC-Konzept.....	26
2.7 Analytische Qualitätssicherung	30

2.7.1	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	31
2.7.2	Substitutionsverfahren von Messwerten.....	32
2.7.3	Präzision und Richtigkeit der Analysenergebnisse.....	33
3.	<i>Beschreibung der experimentellen Arbeit</i>	35
3.1	Auswahl der Versuchsbedingungen	35
3.1.1	Problemstellung.....	35
3.1.2	Vorversuche	36
3.2	Statistische Versuchsplanung	37
3.2.1	Wahl des Versuchsplans	38
3.2.2	Bestimmung der Faktoren und Faktorstufen	38
3.2.3	Durchführung.....	40
3.3	Analytische Messungen	43
3.3.1	Einzelstoffanalyse und Summenparameter TOC.....	43
3.3.2	Non-Target-Analytik.....	46
3.4	Untersuchung zur Vermehrung von Mikroorganismen auf Kunststoffoberflächen	48
4.	<i>Analytische Qualitätssicherung</i>	51
4.1	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	51
4.2	Präzision der analytischen Methoden.....	53
5.	<i>Auswertung und Diskussion der Analysenergebnisse</i>	55
5.1	Ergebnisse der Prüfung nach genormten Versuchsbedingungen	55
5.1.1	Chemische Untersuchung nach der KTW-Leitlinie.....	55

5.1.2	Mikrobielle Untersuchungen	59
5.2	Ergebnisse aus der statistischen Versuchsplanung	60
5.2.1	Peroxidisch-vernetztes Polyethylen (PE-Xa).....	61
5.2.2	Elektronenstrahl-vernetztes Polyethylen (PE-Xc)	65
5.2.3	Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit (PE-RT)	69
5.2.4	Polyethylene hoher Dichte (PE-HD)	72
5.2.5	Gesamtvergleich aller Materialien in Bezug auf den Summenparameter TOC	76
5.2.6	Bewertung der organoleptischen Parameter	81
5.3	Resultate der Screening-Analyse mittels GC-MS.....	85
5.4	Informationsgewinn durch die Non-Target-Analytik und multivariate Datenanalyse	91
5.4.1	Bewertung der LC-HRMS-Daten	91
5.4.2	Auswertung der detektierten Analyten	95
5.4.3	Chlorhaltige Verbindungen	111
5.5	Toxikologische Bewertung der Migrationsprodukte mit Hilfe des TTC-Konzepts	114
6.	Zusammenfassung	118
Literaturverzeichnis		VIII
Anhang		XXI
Danksagung		XLIII
Selbstständigkeitserklärung.....		XLVI

Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmosphärendruck-Chemische Ionisation (Englisch: atmospheric pressure chemical ionization)
APPI	Atmosphärendruck-Photoionisation (Englisch: atmospheric pressure photoionization)
BG	Bestimmungsgrenze
DAD	Diodenarraydetektor
DBE	Doppelbindungsäquivalente
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DVGW	Deutscher Verein des Gas-und Wasserfachs e.V.
DWPLL	Trinkwasserhöchstwert für materialbürtige Substanz (Englisch: Drinking Water Positive List Limit)
EFSA	European Food and Safety Authority
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESI+	Positiver Ionisationsmodus
ESI-	Negativer Ionisationsmodus
FCMs	Lebensmittelkontaktmaterialien (Englisch: Food Contact Materials)
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC-MS-MS	Gaschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie
GHS	Globally Harmonised System
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
H ₀	Nullhypothese
H _A	Alternativhypothese
HE	Haupteffekt
HKA	Hauptkomponentenanalyse
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HS-GC-MS	Headspace- Gaschromatographie-Massenspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
IWU	Institut für Wasser- und Umweltanalytik

JRC	Joint Research Centre
KM	Körpermasse
KTW	Kunststoffe im Trinkwasser
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
LC-MS-MS	Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
MS-MS	Tandem-Massenspektrometrie
NG	Nachweisgrenze
NOEL	No observed effect level
PE-100 H1	PE-100 Material Hersteller 1
PE-100 H2	PE-100 Material Hersteller 2
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-Xa	Peroxidisch-vernetztes Polyethylen
PE-Xc	Physikalisch-vernetztes Polyethylen
PE-RT	Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit
SVP	Statistische Versuchsplanung
TFN	Geschmacksschwellenwert (Englisch: threshold flavour number)
THM	Trihalogenmethane
TOC	Totaler organischer Kohlenstoff
TOF	Time-of-Flight
TON	Geruchsschwellenwert (Englisch: threshold odour number)
TTC	Threshold of Toxicological Concern
TrinkwV	deutsche Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (Englisch: volatile organic compounds)
WE	Wechselwirkungseffekt
ZP	Zentralpunkt

Formelverzeichnis

A	Faktorladungsmatrix
a_1	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
B^*	Signifikanzschranke
b_0	Absolutglied des Regressionspolynoms
b_i	i -ter Regressionskoeffizient
E	Einheitsmatrix
e	Elementarladung
e_i	Eigenvektor
f	Freiheitsgrad
F_C	Konversionsfaktor
h	Hauptkomponente
j	Variablen der Hauptkomponentenanalyse
k	Faktor
λ	Eigenwert
M	molare Masse
m	Masse
m_F	Faktorstufe
M_{max}	maximal tolerierbare Migrationsrate
M_n	Migrationsrate
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
N	Anzahl Versuche
N_a	Anzahl der Wiederholbestimmungen
N_c	Anzahl der Kalibrierstandards
n	Objekte der Hauptkomponentenanalyse
n_{VP}	Anzahl der Versuchspunkte
n_w	Wiederholmessungen
n_{ZP}	Anzahl der Zentralpunkte
O/V	Oberflächen-Volumen-Verhältnis
P	statistische Sicherheit
Q_{xx}	Fehlerquadratsumme der x-Werte aus der Kalibrierung
R	Korrelationsmatrix
$r_{x1,x2}$	Korrelationskoeffizient

s	Driftstrecke
s_b	Fehler des Effektes
s_i^2	i -te Einzelvarianz
s_j	Standardabweichung der j -ten Variablen
s_L	Standardabweichung der Leerwerte
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	mittlerer Messfehler
s_{yx}	Reststandardabweichung
t	Migrationsdauer
t_F	Flugzeit
t_R	Retentionszeit
\hat{t}	Prüfwert
U	Spannung
$VB(\bar{x})$	Vertrauensbereich zum Analysenergebnis
V_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
WFR	Wiederfindungsrate
\mathbf{X}	Datenmatrix
x_{BG}	Konzentration der Bestimmungsgrenze
x_{ClO_2}	Effekt der Chlordioxidkonzentration
x_i	i -te unabhängige Variable
\bar{x}_k	Mittelwert der Kalibrierstandards
x_{NG}	Konzentration der Nachweisgrenze
x_{nj}	Ausprägung der Variable j bei Objekt n
x_{stag}	Effekt der Stagnationszeit
x_{WT}	Effekt der Wassertemperatur
\bar{x}_{VP}	Mittelwert einer Antwortgröße
\bar{x}_{ZP}	Mittelwert des Zentralpunktes
y_i	i -te Antwortgröße
y_j	j -ter Messwert der Kalibration
\hat{y}_j	j -ter berechneter Wert aus der Kalibriergeraden
$\hat{\bar{y}}$	Mittelwert aus N_a Wiederholbestimmungen
\mathbf{Z}	standardisierte Datenmatrix
z	ganzzahlige Ladung
z_{nj}	standardisierter Beobachtungswert der j -ten Variablen bei Objekt n

1. Einleitung

Die Wasserversorgung nahm als Teil der Infrastruktur bei der Gründung von neuen Siedlungen und Städten schon durch die Römer nördlich der Alpen eine wichtige Stellung ein. Die Römer hatten bereits damals hohe Anforderung an die Qualität des Trinkwassers. Auf Grund dessen wurden aufwändige Fernwasserleitungen von hoher Ingenieurbaukunst errichtet, die kalkreiches Wasser aus weitestgehend natürlichen Gebieten in die immer größer werdenden Städte transportierte. Ein bekanntes Beispiel ist die 95 km lange Eifelwasserleitung in das römische Köln [1].

Lucas Cranach der Jüngere (1515-1586) war nicht nur ein außergewöhnlicher Künstler, sondern hatte als angesehener Bürger seiner Heimatstadt Wittenberg verschiedene öffentliche Ämter von 1549-1567 inne. Im Jahr 1556 billigte der Wittenberger Rat den Bürgermeistern, Stadtrichtern und Ratsherren, unter anderem auch Lucas Cranach, den „Bau einer Röhrwasserleitung zu ihren Häusern in der Altstadt“ [2]. Trotz wesentlich höherer Baukosten wurde das Projekt 1558 erfolgreich abgeschlossen, sodass insgesamt acht Gebäude einen Wasseranschluss erhielten. Damit wurde die Wasserversorgung zunächst für die Wohlhabenden der Stadt entscheidend verbessert und die zeitraubende Tätigkeit des Wasserschöpfens aus Ziehbrunnen entfiel. Das System wurde in den folgenden Jahren weiter ausgebaut, da immer mehr Bürger Wittenbergs diesen Luxus genießen wollten [2].

Trinkwasser aus dem Wasserhahn in sehr guter Qualität [3] ist in der Gegenwart vor allem in Deutschland und anderen Industrienationen fast eine Selbstverständlichkeit. So bleiben Grenzwertüberschreitungen in der Regel Einzelfälle. Beanstandungen oder Beschwerden über mögliche Verunreinigungen treten, wenn überhaupt, direkt in Gebäuden auf. Grund dafür sind die hohe Anzahl verschiedener Materialien, in denen das Trinkwasser ausgehend von den Versorgungsleitungen über die Hausanschlussleitungen und die eigentliche Hausinstallation zum Wasserhahn transportiert wird [4].

Bereits in den 1940er -Jahren wurden in den USA Trinkwasserleitungen aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und ab den 1970er-Jahren vernetztes Polyethylen in der Hausinstallation verlegt. In Deutschland wurden in zunehmenden Maße Kunststoffmaterialien wie PE-HD, sowie verschiedene Modifikationen dieses Polymers ab den 1980er-Jahren eingesetzt, um einen sicheren Transport des wichtigsten Lebensmittels überhaupt, dem

Trinkwasser, zu gewährleisten. Sie ersetzen damit Materialien wie zum Beispiel Kupfer und Gußeisen [5, 6].

In Deutschland werden bei der Neuinstallation von Trinkwasserverteilungssystemen in Gebäuden hauptsächlich Verbundrohre bestehend aus Aluminium und verschiedenen Kunststoffen, sowie Edelstahlleitungen als sogenannte Steigleitungen in Kombination mit unterschiedlichen Kunststoffrohren eingesetzt [7].

Im Jahr 2010 kam es im Raum Erfurt/ Thüringen zu einer Kontamination des Trinkwassers, hervorgerufen von materialbürtigen organischen Substanzen, die aus einem für den Einbau zugelassenem Rohrmaterial, sogenannten peroxidisch-vernetzen Polyethylen (PE-Xa), in das Wasser übergehen. Betroffene Verbraucher beschwerten sich über eine unangenehme Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung [8]. Als erste Reaktion wurden die gerade einmal ein Jahr alten Rohre ausgetauscht, sowie nach dem Vorsorgeprinzip das Material vom zuständigen Wasserversorger bis zum heutigen Tage nicht mehr neu eingebaut.

Ziel der Arbeit ist es deshalb, das Migrationsverhalten, also den Übergang von materialbürtigen organischen Substanzen aus verschiedenen in Verwendung befindlichen Kunststoffrohren ausgehend von PE-Xa, in das Medium Trinkwasser zu charakterisieren. Einerseits gab es deshalb im Rahmen von Laborexperimenten basierend auf einer statistischen Versuchsplanung (SVP) signifikante Einflussgrößen auf bekannte organische Substanzen zu ermitteln.

Andererseits sollte untersucht werden, ob weitere Verbindungen als die bisher nachgewiesenen organischen Substanzen migrieren und es zur Bildung von Transformationsprodukten durch die Reaktion dieser Verbindungen mit zugesetzten Wasserinhaltsstoffen (Desinfektionsmitteln) kommt. Dazu wurde ein Non-Target-Screening mit Hilfe der hochaufgelösten Massenspektrometrie (HR-MS) mit einem TripleTOF[®] 5600 System der Firma AB Sciex durchgeführt. Die entstandenen Datensätze wurden mittels der Hauptkomponentenanalyse (HKA) ausgewertet.

Die toxikologische Einschätzung der detektierten Kontaminanten in Bezug auf eine mögliche Gefährdung der menschlichen Gesundheit ist ebenfalls Gegenstand dieser Dissertation. Hierfür fand das TTC-Konzept Anwendung.

2. Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Grundlagen für diese Arbeit erläutert. Dies gilt sowohl für die praxisnahen Anwendungen einschließlich der rechtlichen Grundlagen, als auch für die untersuchten Rohrmaterialien. Hinzu kommen Erläuterungen zu der verwendeten instrumentellen Analytik, sowie die mathematischen Prozesse der statistischen Versuchsplanung (SVP), der Hauptkomponentenanalyse (HKA) und der analytischen Qualitätssicherung. Ebenso wird eine Möglichkeit der toxikologischen Bewertung von Spurenstoffen vorgestellt.

2.1 Bewertung von einzusetzenden Kunststoffen in der Trinkwasserversorgung

Sämtliche Werkstoffe, die mit Trinkwasser in Kontakt kommen, müssen in Deutschland die Anforderungen des § 17 Abs. 1 Trinkwasserverordnung (TrinkwV) erfüllen und somit geprüft und zertifiziert werden [9]. Die Beurteilung organischer Materialien wird entsprechend der aktuellen KTW-Leitlinie (Kunststoffe im Trinkwasser) des Umweltbundesamtes (UBA), sowie des Arbeitsblattes W 270 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) vorgenommen [10, 11]. Nach der derzeit gültigen TrinkwV aus dem Jahr 2013 ist das UBA verpflichtet, die bisherigen Leitlinien in verbindliche hygienische Bewertungsgrundlagen zu überführen. Diese Dokumente gelten nach Veröffentlichung mit einer Frist von zwei Jahren als verbindlich [9]. Damit wird der bisherige rechtliche Status grundlegend geändert, da die aktuellen verfügbaren Leitlinien, unter anderem auch die KTW-Leitlinie, des UBA als unverbindlich gelten. Im Folgenden sollen die Prüfmethode der KTW-Leitlinie, die sich wiederum auf die auf Normen DIN EN 12873-1 und 12873-2 beziehen, vorgestellt werden [12, 13].

Grundsätzlich ist die Prüfung nicht nur auf Rohre für den Trinkwassergebrauch beschränkt, sondern ebenso für Ausrüstungsgegenstände, Dichtungsmaterial und Behälter die mit Trinkwasser in Kontakt kommen anwendbar. Je nach Anwendungsgebiet ist die Prüfung mit Kaltwasser (23 ± 2 °C), Warmwasser (60 ± 2 °C), und/ oder Heißwasser (85 ± 2 °C) durchzuführen [12, 13]. In Abbildung 1 sind die maßgebenden Arbeitsschritte dargestellt. Das Versuchswasser muss eine TOC-Konzentration $< 0,2$ mg/l und eine Leitfähigkeit von < 2 mS/m aufweisen sowie chlorfrei sein. Für die einzelnen Migrationsphasen gelten dieselben oben beschriebenen Kriterien für das zu nutzende Wasser. Um Kontaminationen

aus der Umgebung auszuschließen, sind zu jeder Migrationsphase zwei Blindwertproben zu untersuchen. Entscheidend für die Bewertung nach den Grundanforderungen der KTW-Leitlinie ist die letzte durchgeführte Migrationsphase in der jeweiligen Prüfung (siehe mittlerer Kasten Abbildung 1). Das Wasser wird auf eine etwaige Trübung, Färbung und Schaumbildung untersucht. Die Bewertung der Migration von organischen Substanzen aus dem Kunststoff in das Versuchswasser erfolgt durch Bestimmung des totalen organischen Kohlenstoffes (TOC) als Summenparameter. Darüber hinaus können einzelne organische Substanzen in Abhängigkeit von den eingesetzten Inhaltsstoffen (Rezeptur), die für die Herstellung des Rohres verwendet wurden, experimentell durch chemische Analysemethoden bestimmt werden. Weiterhin ergeben sich wichtige Informationen durch die Untersuchung des Geruchsschwellenwertes (TON) und gegebenenfalls des Geschmackschwellenwertes (TFN) [10, 12, 13].

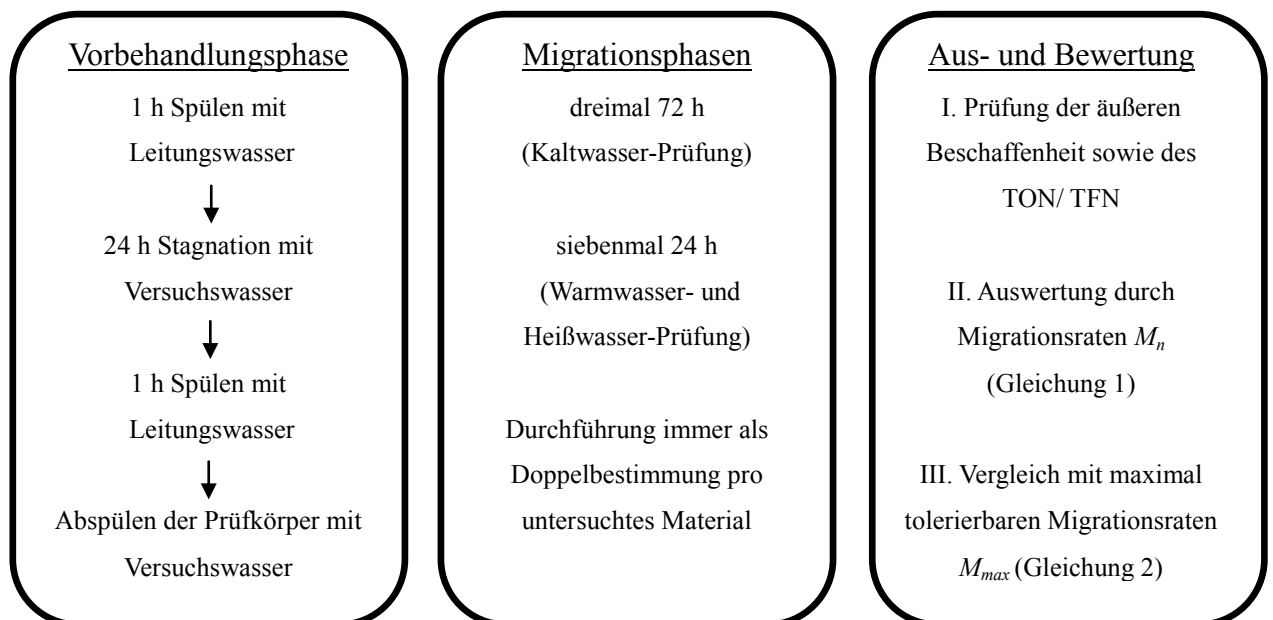


Abbildung 1: Allgemeiner Ablauf einer KTW-Prüfung.

Die Bewertung der ermittelten TOC-Konzentration erfolgt durch die Berechnung der Migrationsrate M_n (Gleichung 1). Dieser Wert errechnet sich aus der Konzentration des gemessenen Stoffes c_n , geteilt durch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis O/V und der Migrationsdauer t . Somit wird eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenartig dimensionierten Prüfgegenständen sichergestellt. Der Parameter gibt an, wie viel Milligramm bzw. Mikrogramm Analyt pro Quadratdezimeter und Tag aus dem Material in das Medium Trinkwasser migrieren.

$$M_n = \frac{c_n}{\frac{Q}{V} \cdot t} \quad (1)$$

Dieser Wert M_n wird mit der maximal tolerierbaren Migrationsrate M_{max} des nachgewiesenen Analyten bzw. des TOC verglichen (Gleichung 2) und darf diesen Wert nicht überschreiten für eine positive Bewertung des Materials.

$$M_{max} = \frac{DWPLL}{F_C} \quad (2)$$

Das Drinking Water Positive List Limit (DWPLL) (Gleichung 2) ist ein Wert, der als höchste akzeptable Konzentration an der Entnahmestelle des Verbrauchers definiert ist. Der Konversionsfaktor F_C dient als Umrechnungsfaktor für die verschiedenen Produktgruppen und Dimensionierungen.

Unabhängig und zusätzlich ist nebst der Prüfung durch die KTW-Leitlinie die mikrobiologische Beurteilung nach DVGW Arbeitsblatt W 270 notwendig [10]. Die W 270 Prüfungen erstrecken sich über einen Zeitraum von mindestens drei Monaten. Während dieser Zeit werden die zu prüfenden Gegenstände permanent von chlorfreiem Trinkwasser mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit umströmt bzw. im Fall von Rohren durchströmt. In bestimmten definierten Abständen erfolgt die quantitative Bestimmung des gebildeten Oberflächenbewuchses (Tabelle 1). Lässt sich kein Bewuchs nachweisen, so muss durch Kontaktkulturen auf zwei verschiedenen Nährmedien nachgewiesen werden, dass sich eine Oberflächenbesiedlung auf dem organischen Material gebildet hat. Diese Prüfung sollte einen positiven Befund zur Folge haben, da anderenfalls davon ausgegangen werden muss, dass sich toxische Substanzen in dem Material befinden, die eine Oberflächenbesiedlung hemmen.

Je nach Einsatzgebiet des Materials existieren unterschiedliche Grenzwerte des Oberflächenbewuchses, normiert auf eine Fläche vom 800 cm². Im Rahmen der Qualitätssicherung werden Metallplatten mit Paraffin als Positivkontrolle beschichtet, um systematische Fehler des Systems auszuschließen. Als Negativkontrolle wird eine Metallplatte ohne Beschichtung verwendet. Die Kontrollen stellen einen wichtigen Bestandteil der Prüfung dar und sind Indikatoren für einen einwandfreien Versuchsablauf. So muss sich auf der Positivkontrolle nach vier Wochen ein mikrobieller Oberflächenbewuchs von

mindestens 1,5 ml/ 800 cm² gebildet haben. Die Negativkontrolle hingegen muss frei von einem Bewuchs sein, allerdings eine mikrobielle Besiedlung aufweisen [11].

Tabelle 1: Expositionszeiten und Prüfperioden nach Arbeitsblatt W 270 [11].

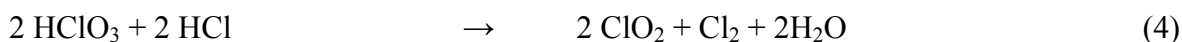
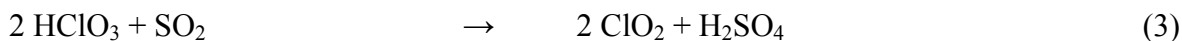
Dauer	Anzahl Prüfansätze		nach 4 Wochen	nach 8 Wochen	nach 12 Wochen
1-Monats-proben	2 x 800 cm ² des Werkstoffes	Beginn der Exposition	Ermittlung des Oberflächenbewuchses 1a	Ermittlung des Oberflächenbewuchses 1b	Ermittlung des Oberflächenbewuchses 1c
2-Monats-proben	2 x 800 cm ² des Werkstoffes			Ermittlung des Oberflächenbewuchses 2a	
3-Monats-proben	2 x 800 cm ² des Werkstoffes				Ermittlung des Oberflächenbewuchses 3a

Die Prüfung des Werkstoffes nach DVGW Arbeitsblatt W 270 stellt eine zugleich wichtige als auch eine zeitaufwändige Arbeit dar und ist für die Bewertung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser unabdingbar.

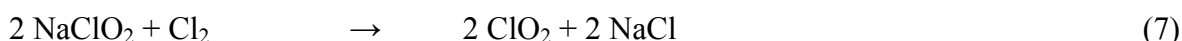
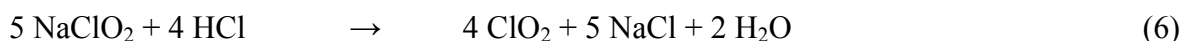
2.2 Chlordioxid in der Trinkwasseraufbereitung

Die genormte Prüfung von organischen Materialien, die in Kontakt mit Trinkwasser kommen (KTW-Prüfung), wird immer mit chlorfreiem Wasser durchgeführt. In der Praxis kommt es jedoch vor, dass in den Trinkwasserrohren auch Wasser transportiert wird, das Desinfektionsmittel enthält. In den Experimenten wurde deshalb desinfiziertes Wasser verwendet. Als Desinfektionsmittel kam Chlordioxid zum Einsatz. Im Folgenden werden die chemischen Eigenschaften und die Bedeutung von Chlordioxid in der Chlorung von Trinkwasser erläutert.

Das vor ungefähr 200 Jahren als erstes Oxid der Halogene entdeckte Chlordioxid ist ein stechend riechendes gelbrotes Gas. Das dazugehörige Radikal ist ein gewinkelttes Molekül mit einer ungeraden Elektronenanzahl, neigt jedoch nicht zur Dimerisation. Zur technischen Darstellung verwendet man Natriumchlorit, das zuvor aus Chlorsäure unter Einwirkung von Reduktionsmitteln (Gleichungen 3-5) hergestellt wird [14].



Durch die Reaktion bzw. Aktivierung mit Salzsäure oder Chlor wird Chlordioxid freigesetzt (Gleichung 6, 7). Für gewöhnlich enthalten die hergestellten Lösungen 6 bis 20 g/l ClO_2 , die wiederum für den Gebrauch auf 0,5 bis 4 g/l ClO_2 verdünnt werden [15].



Chlordioxidlösungen sind nicht stabil. In Wasser treten pH-Wert abhängige Disproportionierungsprodukte auf. In saurer Lösung entstehen Salzsäure und Chlorsäure, da sich die Chlorige Säure sehr zügig zersetzt (Gleichung 8, 9). In alkalischen Lösungen entstehen Chlorit und Chlorat (Gleichung 10) [14].



Chlordioxid ist ein häufig eingesetztes Desinfektionsmittel in der Trinkwasseraufbereitung, weil es sehr effektiv pathogene Mikroorganismen beseitigt, wie zum Beispiel Bakterien, Viren und Pilze [16, 17]. Darüber hinaus ist die Substanz ein sehr starkes Oxidationsmittel. Im Gegensatz zu anderen Desinfektionsmitteln ist die Bildung von Trihalogenmethanen (THM) aus Huminsäuren durch Anwesenheit von Chlordioxid nicht belegt. Jedoch bilden sich anorganische Substanzen wie Chlorit und Chlorat, die ebenso wie THM gesundheitliche Risiken für den Menschen darstellen. Einen Überblick über die mögliche Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) gibt die nachfolgende Tabelle 2 [17–19].

Tabelle 2: Bildung von DNP in Abhängigkeit des verwendeten Desinfektionsmittels.

DNP	Beispielsubstanz	Cl ₂ (Gas)	Ozon	ClO ₂
Trihalogenmethane (THM)	Chloroform	●	●*	○
andere Halogenalkane		●	○	○
halogenierte Essigsäuren	Trichloressigsäure	●	○	○
halogenierte Acetonitrile	Dichloracetonitril	●	○	○
halogenierte Aldehyde	Chloralhydrat	●	○	○
chlorierte Phenole	2-Chlorphenol	●	○	○
anorganische Substanzen	Chlorit, Chlorat, Bromat,	○	●	●
aliphatische Aldehyde	Formaldehyd	●	●	●
Ketone (aliphatisch, aromatisch)	Aceton	●	●	●
Carbonsäuren	Essigsäure	●	●	●
aromatische Carbonsäuren	Benzoessäure	●	●	●

● Bildung der entsprechenden DNP; ○ keine Bildung von DNP; * Bildung von Bromoform bei Anwesenheit von Bromiden

Das UBA ist gemäß §11 TrinkwV verantwortlich festzulegen, welche Aufbereitungsstoffe zur Desinfektion des Trinkwassers eingesetzt werden dürfen. Aktuell sind neben Chlordioxid, Chlor und Ozon auch Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit zugelassen. Auch in diesem Dokument wird auf die Bildung von verschiedenen Reaktionsprodukten hingewiesen. Chlordioxid darf in Deutschland nach Abschluss der Aufbereitung zu maximal 0,2 mg/l im Trinkwasser vorhanden sein [20]. Zusätzlich darf sich höchstens 0,2 mg/l Chlorit gebildet haben.

2.3 Charakterisierung des untersuchten Rohrmaterials

In Anbetracht der zahlreichen Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, die in der Industrie für Rohmaterialien vertrieben werden, ist es wichtig, die verwendeten Materialien eindeutig zu beschreiben und deren Struktur und Aufbau darzustellen. Nur so können die resultierenden Ergebnisse auch in einem sinnvollen Kontext betrachtet werden.

2.3.1 Polyethylen

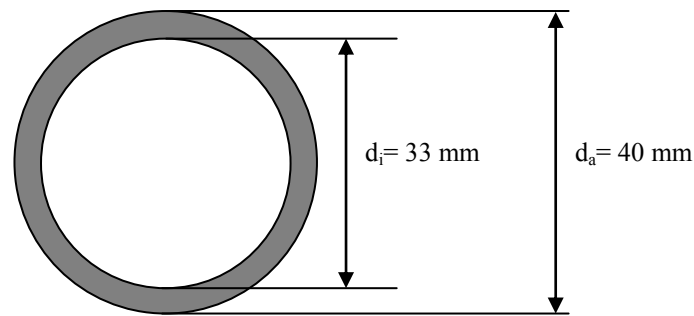
Polyethylen (PE) wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts zufällig beim Erhitzen von Diazomethan in Ether hergestellt [21]. Die großtechnischen Produktionsprozesse der Polyethylene weisen eine über 50-jährige Entwicklungsgeschichte auf und werden auch heute noch ständig optimiert. Dieser Kunststoff ist aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken und hat sich in vielen Bereichen des täglichen Lebens als unverzichtbares Material etabliert. Er weist in Vergleich zu anderen Werkstoffen viele Vorteile auf [22]. Deshalb entfällt auch die größte Menge an produzierten synthetischen Kunststoffen auf die Polyethylene. Insgesamt ca. 3 Mio. t wurden alleine in Deutschland im Jahr 2013 hergestellt [23]. Das sind ca. 25 % der gesamten produzierten Kunststoffmenge [24].

Rohre aus PE-HD werden weltweit für den Transport von Trinkwasser eingesetzt [5, 25]. In Deutschland wurden im Jahr 2013 ca. 2,4 Mrd. Euro in die öffentliche Wasserversorgung investiert, davon 63 % in die Sanierung und den Ausbau des Rohrnetzes [26].

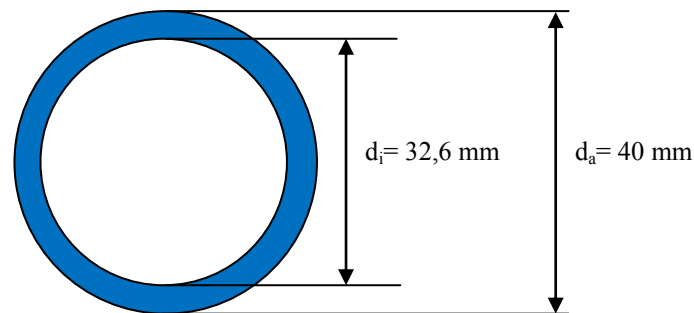
Zu Beginn der industriellen Herstellung von Kunststoffrohren aus PE gab es die Klassifizierungsklassen PE 63 und später PE 80 [27]. Seit 25 Jahren wird PE-100 für die Herstellung von Rohren eingesetzt. Die Zahl 100 gibt an, dass die Zeitstand-Innendruckfestigkeit bei einer Lebensdauer nach 50 Jahren mindestens 10,0 MPa betragen muss. Bei PE 63 und PE 80 demzufolge 6,3 MPa bzw. 8,0 MPa. Auf Grund der jahrzehntelangen Erfahrungen dieser Vorhersagen durch den Zeitstand-Innendruckversuch und mittels Prüfung von im langjährigen Einsatz befindlichen Rohren konnte auch die entsprechende Versuchsmethodik als gesichert betrachtet werden [28, 29].

Basierend auf diesen Informationen sind für die Untersuchungen und Analyse PE-100-Rohre zwei unterschiedlicher Hersteller ausgewählt worden. Zum einen ergibt sich daraus ein direkter Vergleich für alle folgenden analytischen Ergebnisse und zum anderen ist der häufigen Verwendung dieser Polymere Rechnung getragen.

Bei den untersuchten PE-100-Rohren handelt es sich um klassische Vollwandrohre. Die Querschnitte sowie die genauen Dimensionen sind in Abbildung 2 dargestellt.



PE-100 H1



PE-100 H2

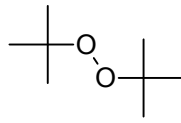
Abbildung 2: Querschnitte der beiden untersuchten PE-100-Rohre.

2.3.2 Peroxidisch-vernetztes Polyethylen

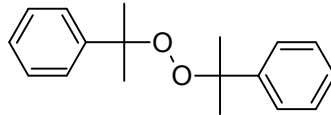
Für die Herstellung von peroxidisch-vernetzten Polyethylen werden hauptsächlich organische Peroxid-Verbindungen als radikalische Initiatoren eingesetzt [30], wie zum Beispiel Di-*tert.*-butylperoxid oder Dicumylperoxid (Abbildung 3). Darüber hinaus kommen auch *tert.*-butyl-perbenzoat, dibenzoyl- und diacetyl-peroxid zum Einsatz [30, 31]. Überwiegend wird das Engel-Verfahren für die Produktion von peroxidisch-vernetzten Polyethylen (PE-Xa)-Rohren angewendet [31, 32]. Unter der Einwirkung von hohen Temperaturen, in der Regel zwischen 200 °C und 250 °C, kommt es zur Bildung von freien Radikalen auf Grund des Zerfalls des Peroxids. Diese reagieren mit den Polymerketten und ermöglichen so die Vernetzung des Makromoleküls.

Die Effizienz der Vernetzung liegt durchschnittlich bei 80 %, in Abhängigkeit von dem verwendeten PE-Typ als Ausgangsmaterial. Darüber hinaus beeinflussen auch die Zugabe

von notwendigen Additiven, wie zum Beispiel primäre und sekundäre Antioxidantien sowie der Verzweigungsgrad des Polymers den Vernetzungsprozess [30, 33].



Di-*tert.*-butylperoxid



Dicumylperoxid

Abbildung 3: Auswahl von radikalischen Initiatoren, die für den Vernetzungsprozess verwendet werden.

In Abbildung 4 ist der Querschnitt des geprüften PE-Xa-Rohres dargestellt. Das vernetzte Material im Kernrohr ist zusätzlich mit einer gefärbten Außenschicht aus PE-HD versehen.

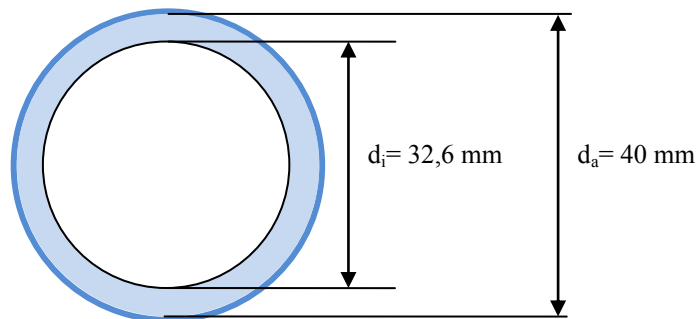


Abbildung 4: Querschnitt des geprüften PE-Xa-Rohres.

2.3.3 Elektronenstrahl-vernetztes Polyethylen

Neben der chemischen Modifikation des Polyethylens und den damit verbesserten Materialeigenschaften, die sich sowohl in der Verlegung als auch in der Lebensdauer des Materials widerspiegeln [33, 34], existiert noch eine weitere, ebenfalls etablierte Methode. Die Vernetzung von PE-HD mittels Elektronen-, Röntgen- oder Gammastrahlung zu physikalisch-vernetzten Polyethylen (PE-Xc). Im Allgemeinen wird die Bestrahlung mit

einer Energiedosis von 1 bis 60 Mrad durchgeführt. Diese Vernetzungsart ist die Einzige, die ohne einen zusätzlichen chemischen Initiator auskommt.

Die strukturelle Veränderung des Makromoleküls wird erst nach der Herstellung des Rohres durchgeführt. Es kommt zur Spaltung von C-H-Bindungen, Bildung von freien Alkylradikalen und anschließend zur Vernetzung zwischen den benachbarten Polymerketten in den amorphen Bereichen des Polyethylens. Die Bestrahlung hat gravierende Veränderungen in Bezug auf die Materialeigenschaften des Polymers in Abhängigkeit von der eingesetzten Energiedosis. So nimmt die Zugfestigkeit und Härte mit steigender Energiedosis zu. Memory-Effekte, Kerbunempfindlichkeit sowie die Rissfortpflanzung nach einer Beschädigung und Abriebfestigkeit sind erheblich verbessert gegenüber unvernetzten Polyethylen [35, 36].

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein Mehrschicht-Verbundrohr verwendet (Abbildung 5). Dieses System hat in den letzten Jahren an Bedeutung in der Industrie und in der Sanierung von Hausinstallationen hinzugewonnen.

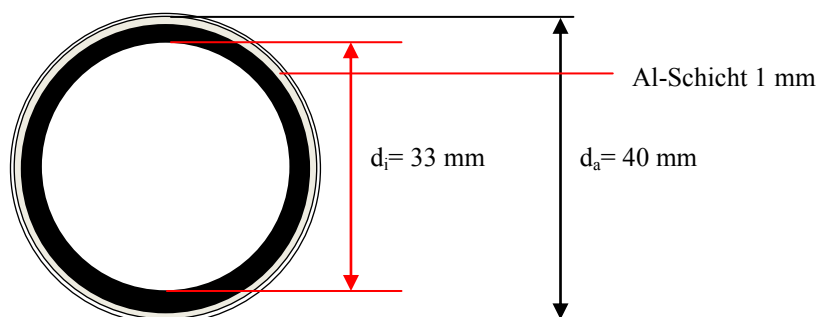


Abbildung 5: Schichtaufbau des geprüften PE-Xc-Rohres, von außen nach innen: (PE-Xc 0,3 mm/ Al 1mm/PE-Xc 2,2 mm).

2.3.4 Polyethylene mit erhöhter Temperaturbeständigkeit

Polyethylene mit erhöhter Temperaturbeständigkeit (Englisch: polyethylene of raised temperature resistance) (PE-RT) bestehen nicht nur aus Ethen-Einheiten. Für eine verbesserte Zähigkeit des Kunststoffes und erhöhten Widerstand gegen Spannungsrisse werden 1-Octen-Einheiten in das Polymer eingelagert. Dadurch kommt es zur Bildung von Hexyl-Verbindungsketten zwischen den kristallinen Polymerstrukturen. Die Material-

eigenschaften dieses Copolymers sind vergleichbar mit denen eines vernetzten Polyethylens, jedoch ohne die zusätzliche Maßnahme der Vernetzung [37].

Das Material ist auf Grund der Dauertemperaturbeständigkeit von mindestens 70 °C für den Warmwassertransport besonders gut geeignet. Seit 1982 wird dieses Copolymer eingesetzt und findet vor allem in Mehrschicht-Verbundrohren Anwendung [38].

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Rohr weist ebenfalls wie das PE-Xc-Rohr eine innenliegende Aluminiumschicht auf (Abbildung 6). Diese dient sowohl als Sauerstoffsperrschicht, als auch zur Kompensation von Längenausdehnungen, wenn Temperaturschwankungen auftreten.

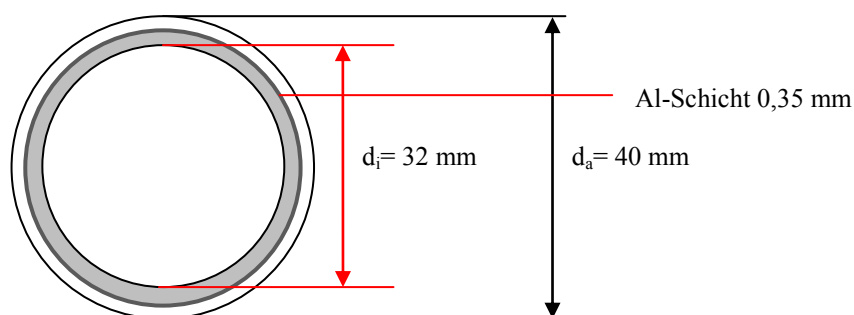


Abbildung 6: Querschnitt des untersuchten PE-RT-Rohres, von außen nach innen: (PE-RT 1,7 mm / Al 0,35 mm / PE-RT 1,95 mm).

2.4 Analysenmethoden

Zur umfassenden Bestimmung der Migrationsprodukte wurden sowohl die Gaschromatographie (GC) mit statischer Headspace-Technik, als auch die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) genutzt. In beiden Analysenprinzipien wurde die massenspektrometrische Detektion eingesetzt.

2.4.1 Hochleistungsflüssigchromatographie mit hochaufgelöster Massenspektrometrie

Die Entdeckung der Chromatographie geht auf den russischen Botaniker Michail Semjonowitsch Tswett zurück [39]. Er beschrieb bereits im Jahr 1903 die Trennung von

Blattfarbstoffen. Die heutige Verteilungs-Chromatographie beruht auf den Arbeiten der beiden Biochemiker Archer J. P. Martin und Richard L. M. Synge [40]. Sie beschrieben schon damals, dass für eine effiziente Flüssigchromatographie die stationäre Phase aus kleinen Partikeln bestehen muss, sowie ein hoher Druck für das Durchleiten der mobilen Phase erforderlich ist. Für ihre Verdienste wurden sie im Jahr 1952 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [41].

Moderne HPLC-Geräte bestehen aus den Komponenten: Lösungsmittelvorrat, Hochdruckpumpen, Probenaufgabesystem inklusive Autosampler, Trennsäule und Säulenofen (evtl. Vorsäule), Detektor, sowie Steuerungsgeräte und einer Software für die Auswertung [42]. Als Detektoren haben sich vor allem UV/VIS-Detektoren, wie zum Beispiel der Diodenarraydetektor (DAD), der Fluoreszenzdetektor und vor allem das Massenspektrometer etabliert.

„Das Grundprinzip der Massenspektrometrie (MS) ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) zu trennen und sie mit einem Registersystem nach ihrem spezifischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis qualitativ und quantitativ zu erfassen.“ [43] Diese Definition von Kienitz stammt aus dem Jahr 1968 und ist nach wie vor aktuell. Seit den 1950er-Jahren hat sich die Nutzung der MS immer mehr ausgebreitet und weiterentwickelt. Die Methode ist heutzutage aus der analytischen Praxis in der Chemie, Biologie, Medizin und Pharmazie sowie den Materialwissenschaften nicht mehr wegzudenken (Tabelle 3) [44].

Die Kopplung zwischen HPLC und MS führt zu einem selektiven und nachweisstarken instrumentell-analytischen System, der Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS). Neben der Trennung von Substanzgemischen ist damit auch eine Strukturaufklärung der Analyten mit geeigneten Massenanalysatoren möglich. Durch den Einsatz der Tandem-Massenspektrometrie (MS-MS) in der Kopplung erfolgt ein weiterer Informations- und Selektivitätsgewinn. Die LC-MS bzw. LC-MS-MS haben eine große Bedeutung in der Umweltanalytik, Lebensmittelchemie, Biochemie und Medizin eingenommen [44, 45].

Tabelle 3: Anwendungsgebiete der Massenspektrometrie (geändert nach [44]).

wichtige Anwendungsgebiete der MS	
Element- und Isotopenanalyse (Physik, anorganische Chemie, Radiochemie)	Strukturaufklärung in der organischen und bioorganischen Analytik (organische Chemie, Polymerchemie, Biochemie und Medizin)
Kopplung mit Trenntechniken (Qualitätskontrolle, Umweltanalytik, Analyse komplexer Gemische, Lebensmittelanalytik, Erdölchemie)	Bildgebende Massenspektrometrie (biomedizinische Untersuchungen, Materialwissenschaften)
Charakterisierung von Ionenspezies und chemischen Reaktionen (Physikalische Chemie, Thermochemie)	Miniaturisierung (Qualitätskontrolle, militärische Anwendungen, Weltraummissionen)

Massenspektrometer bestehen immer aus drei Komponenten: Der Ionenquelle, einem Massenanalysator und dem Detektor. Für die LC-MS-Kopplung sind grundsätzlich die drei folgenden Ionisationsmethoden geeignet: die Elektrospray-Ionisation (ESI), die Atmosphärendruck-Chemische Ionisation (APCI) und die Atmosphärendruck-Photoionisation (APPI). ESI besitzt dabei die weitaus größte Bedeutung in der Umweltanalytik unter den genannten Methoden. In der Ionenquelle laufen folgende Prozesse ab: Durch Anlegen einer Hochspannung (3-4 kV) an der Metallkapillare entsteht ein elektrisches Feld. Der feine Strahl des Lösungsmittels mit dem Analyten strömt aus der Kapillare in Richtung der Gegenelektrode. Dabei entstehen viele kleine geladene Tröpfchen auf Grund der Abstoßung am verjüngten Ende von größeren Tropfen [46]. Durch einen Stickstoffgegenstrom verdampft das Lösungsmittel weiter, bis zum Schluss nur noch geladene Ionen übrig bleiben. Diese gelangen über ein Interface in das Hochvakuum des Massenanalysators. Der Prozess dauert insgesamt weniger als eine Millisekunde. ESI wird deshalb in Kombination mit allen Massenanalysatoren vertrieben. Oftmals werden MS-MS Systeme mit Flugzeit-(TOF)-Massenspektrometern (Time-of-Flight-Analysator) in Kombination mit linearen Quadrupolgeräten oder Triple-Quadrupol-Massenanalysatoren eingesetzt [44].

In einem TOF-Massenspektrometer wird das m/z eines Ions durch die Messung der Flugzeit in einer feldfreien Driftstrecke ermittelt. Das Ion wird zuvor mit einer Potentialdifferenz U beschleunigt. Die Flugzeit t_F ist bei konstanter Wegstrecke proportional zur Quadratwurzel des m/z . (Gleichung 11) [44].

$$t_F = \frac{s}{\sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U}{m}}} \quad (11)$$

Der Nenner beschreibt in der Gleichung die kinetische Energie des Ions. Hierbei steht die ganzzahlige Anzahl z von Elementarladungen e für die elektrische Ladung q eines Ions mit der Masse m . Ionen mit geringerer Masse benötigen für die Driftstrecke weniger Zeit als Ionen mit höherer Masse bei identischer Ladung.

Der Quadrupol ist ein robuster, kompakter und weit verbreiteter Massenanalysator. Er besteht aus vier zylindrischen Stabelektroden, die quadratisch angeordnet sind. Die entgegengesetzten Elektroden sind jeweils mit einer positiven und negativen Gleichspannung leitend verbunden. Außerdem sind hochfrequente Wechselspannungspotenziale an jedem Stabpaar angelegt [47]. Je nach Einstellung der Potenziale werden Ionen mit einem bestimmten m/z durch den Quadrupol auf einer stabilen Trajektorie geleitet und anschließend detektiert.

Quadrupolinstrumente besitzen eine Einheitsauflösung. Mit TOF-Massenanalysatoren ist hingegen die hochaufgelöste Massenspektrometrie (HR-MS) möglich. Bei entsprechend hoher Auflösung ist oftmals die Bestimmung der experimentellen exakten Masse des Ions realisierbar. Aus diesem Wert können in Abhängigkeit von der Elementarzusammensetzung und dem Vergleich mit der berechneten exakten Masse die Summenformel und die relative Massengenauigkeit ermittelt werden. Die eindeutige Zuordnung der Summenformel ist nach Begrenzung der Massengenauigkeit bis zu m/z 500 vertretbar [44, 48].

Die Kombination von MS-MS mit HR-MS und der HPLC erlaubt die Durchführung von Screening-Analysen (Non-Target, Suspected-Target) bzw. Monitoring-Programmen in der Umweltanalytik. Dabei ergänzen sich die erwähnten Methoden der Massenanalyse hervorragend, um eine Vielzahl an verwertbaren Informationen aus dem Untersuchungsgegenstand zu erhalten.

2.4.2 Dampfraumanalyse mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wird häufig die Dampfraumanalyse bzw. Headspace-Technik in Kombination mit GC und massenspektrometrischer Detektion genutzt. Hier handelt es sich um eine robuste und anwenderfreundliche Methode, da eine aufwändige Probenvorbereitung entfällt. Es existieren zwei verschiedene Verfahren [49], die im Folgenden kurz erläutert werden.

Bei der statischen Headspace-Technik stellt sich nach einer gewissen Equilibrierungszeit und konstanter Temperatur ein Verteilungsgleichgewicht der flüchtigen Substanzen zwischen fester bzw. flüssiger Phase und der Gasphase ein. Mit Hilfe einer gasdichten Spritze wird ein definiertes Probenvolumen aus der Gasphase entnommen und in den Gaschromatographen über eine beheizte Transferleitung injiziert. Eine einfache Abtrennung der Analyten von der Probenmatrix erfolgt auf diese Weise. Anschließend werden die aufgetrennten Analyten massenspektrometrisch detektiert [50, 51]

Mit der dynamischen Headspace-Technik, auch Purge-and-trap-Technik genannt, wird kontinuierlich ein Gasstrom durch die Probe geleitet, um damit die flüchtigen Verbindungen aus der Matrix zu extrahieren. Die Anreicherung erfolgt dabei auf verschiedenen Adsorptionsmitteln oder in eine Kältefalle. Im Vergleich zur ersten erwähnten Methode kommt es dabei zu keiner Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen. Nach einer Desorptionsphase (thermisch oder Lösemittel) wird die Probe dem Gaschromatographen zugeführt und analysiert. Die Empfindlichkeit und Nachweisstärke der dynamischen Headspace-Technik sind im Vergleich zur statischen Methode besser [52–54].

2.5 Chemometrische Methoden

Die Chemometrik ist eine vergleichsweise junge Wissenschaft. Pioniere der Chemometrik waren der amerikanische Analytiker Bruce R. Kowalski und der schwedische Wissenschaftler Svante Wold, welche im Jahr 1974 die „International Chemometrics Society“ gründeten [55]. Sie wird mit folgenden Worten definiert:

„Die Chemometrik ist eine chemische Teildisziplin, die mathematische und statistische Methoden nutzt, um chemische Verfahren und Experimente optimal zu planen, durchzuführen und auszuwerten, um so ein Maximum an chemisch relevanten, problembezogenen Informationen aus den experimentellen Messdaten zu gewinnen.“ [56].

Die Chemometrik kann als Vermittler zwischen Chemie und Mathematik dienen. Sie hätte sich jedoch in den letzten zwei Jahrzehnten nicht ohne die enorme Entwicklung auf dem Gebiet der Gerätesysteme und Computer-Hardware, sowie der Software auf dieser Art und Weise etabliert. Chemometrische Methoden finden nicht nur in der analytischen Chemie Anwendung, sondern auch in der technischen Chemie, wie zum Beispiel bei der Prozesskontrolle oder Automatisierung, sowie in der Synthesechemie [56]. Auf Grund der immer größeren erzeugten Datenmengen, gewonnen durch die moderne Messtechnik, sind chemometrische Methoden sinnvoll und mittlerweile absolut notwendig in ihrer Anwendung [57, 58].

In den folgenden zwei Unterkapiteln werden die in der Arbeit angewandte statistische Versuchsplanung und die Hauptkomponentenanalyse vorgestellt.

2.5.1 Statistische Versuchsplanung

In allen Bereichen der Industrie und Wissenschaft werden täglich Experimente und Versuche durchgeführt, um Informationen über einen Untersuchungsgegenstand zu erlangen. Der Anspruch lautet dabei, den zeitlichen Aufwand, die Kosten und den Materialeinsatz so gering wie möglich zu halten bzw. zu optimieren, bei gleichzeitiger Angabe von aussagekräftigen und belastbaren Ergebnissen. Die Effektivität und der Nutzen der Experimente stehen im Mittelpunkt.

In vielen Fällen werden Systeme untersucht, bei denen unter gleichen Versuchsbedingungen streuende Versuchsergebnisse beobachtet werden. Ursache-Wirkung-Beziehungen aus den zu steuernden Einflussgrößen und nicht zu beeinflussenden Störgrößen (zufällige Einflüsse) sind dafür verantwortlich. Die Optimierung solcher Systeme sollte jedoch nicht nach dem klassischen Prinzip „One-factor-at-a-time“ durchgeführt werden, auf Grund dessen, dass ökonomischer Aufwand, Wechselwirkungen zwischen den Einflussgrößen und Informationsgehalt der Ergebnisse nicht abzuschätzen sind [59]. Ein systematisches Vorgehen ist unerlässlich.

Eine geeignete Gruppe von chemometrischen Methoden für dieses Vorgehen, viele Tausend Publikationen belegen dies, bilden die Anwendungen der statistischen Versuchsplanung (SVP) [60]. Diese statistische Methode bietet die Grundlage, mit möglichst geringem Untersuchungsaufwand, sprich der Anzahl von Versuchen, die Haupteinflussgrößen zu identifizieren, Wechselwirkungseffekte (WE) zu erkennen und damit objektive Aussagen und Rückschlüsse auf das System zu treffen. Grundlagen für die SVP legte vor fast 100 Jahren der britische Statistiker Ronald A. Fischer [60]. In seinem Buch „The Design of Experiments“ beschreibt Fischer die ersten Prinzipien der Versuchsplanung, wie zum Beispiel die Zufallsreihenfolge, die Wiederholung von Versuchspunkten, und auch Auswerteverfahren [61].

Mit Hilfe der folgenden Prinzipien [60] ist es möglich Versuchspläne aufzubauen, sodass diese optimal auf den jeweiligen Untersuchungsgegenstand abgestimmt sind:

- **Wiederholen von Versuchspunkten**
- **Zufallsreihenfolge**
- **Blockbildung**
- **Symmetrie im Variablenraum**
- **Nutzung des Raumes der unabhängigen Variablen**
- **Vermengen**
- **Sequenzielles Experimentieren**

Doppel- oder Mehrfachbestimmung von Versuchspunkten sichern das Ergebnis zusätzlich ab und ermöglichen die Berechnung der Versuchsstreuung. Werden die Experimente in zufälliger Reihenfolge durchgeführt, beeinträchtigen Störgrößen nicht den zu untersuchen-

den Effekt. Dieses Prinzip kann jedoch auf Grund von praktischen Gründen, wie zum Beispiel nicht vertretbar langer Versuchsdauer oder technischen Hinderungen, nicht immer eingehalten werden. Mit Hilfe der Blockbildung können Chargenungleichheit sowie Trends berücksichtigt werden. Dadurch wird die Randomisierung ebenfalls eingeschränkt. Die Auswertung wird durch die symmetrische Anordnung der Versuchspunkte im Variablenraum vereinfacht. Ein wichtiger Aspekt der SVP ist die gleichzeitige Änderung der Einflussgrößen (unabhängige Variablen) und der damit verringerten Versuchsanzahl, sodass der Raum der unabhängigen Variablen optimal ausgenutzt wird [60]. Die beiden verbliebenen Prinzipien werden am Ende des Kapitels kurz diskutiert.

Die Terminologie der SVP sowie der allgemeine Ablauf werden im Folgenden erläutert. Wesentliche Einflussgrößen, sofern bekannt, die das Versuchsergebnis beeinflussen, werden als Faktoren bezeichnet. Die Werte der Faktoren im Versuchsplan heißen Faktorstufen. In der Regel kommen zwei bis drei Faktorstufen zum Einsatz. Dies ist abhängig vom zu untersuchenden System. Die Faktorstufen können sowohl quantitativ (pH-Wert, Konzentration, Druck) als auch qualitativ (zwei Laboranten, zwei Katalysatoren) sein. Die Wahl der Faktorstufen bzw. deren Stufenabstand sollte in Abhängigkeit von den Vorkenntnissen über das zu untersuchende System getroffen werden. Die Zahl der Versuche N berechnet sich aus der Anzahl von Faktorstufen m_F und Faktoren k (Gleichung 12). Die Wahl von zwei Faktorstufen impliziert eine Linearisierung des Untersuchungsraumes. Auf Grund dessen ist die Messung und Mehrfachbestimmung eines Zentralpunktes (ZP) zur Überprüfung der Linearität nützlich. Der Punkt wird mit einer „0“ als Faktorstufe gekennzeichnet.

$$N = m_F^k \quad (12)$$

Aus Gleichung 11 ergeben sich für die Aufstellung eines vollständigen 2^3 -Faktorenplans (Tabelle 5) insgesamt 8 Versuche, die für eine Doppelbestimmung zweimal durchzuführen sind.

Die Gesamtmatrix des vollständigen 2^3 -Faktorenplans (Tabelle 5) lässt sich in mehrere Teilmatrizen aufteilen. Die Planmatrix bildet die Anweisung in der eigentlichen Versuchsdurchführung. Die Faktorstufen werden zur Vereinheitlichung in die Symbole „+“ und „-“ für die obere und untere Stufe des Faktors umgewandelt. In der Matrix der unabhängigen Variablen sind sowohl die Haupteffekte (HE) der Faktoren als auch die Wechsel-

wirkungseffekte (WE) von zwei und drei Faktoren dokumentiert. Die Anzahl der HE und WE ist abhängig von der Summe der zu untersuchenden Faktoren (Tabelle 4). Die Symbole „+“ und „-“ der WE ergeben sich aus der Multiplikation der jeweiligen HE aus der Planmatrix. In der ersten Spalte befindet sich die Identität. Aus dieser wird der Mittelwert aller Antwortgrößen berechnet. Die Identität stellt das Absolutglied b_0 in dem später zu diskutierenden Regressionspolynom dar.

Tabelle 4: Berechnung der Anzahl von Effekten.

	Berechnung
Effekte	2^k
Haupteffekte	k
2-Faktor-Wechselwirkungen	$\frac{k(k-1)}{1 \cdot 2}$
3-Faktor-Wechselwirkungen	$\frac{k(k-1)(k-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$

Die Antwortmatrix kann beliebig viele Antworten (Ausbeute, Konzentration verschiedener Analyten) beinhalten. Hier werden die Ergebnisse der einzelnen Versuche aufgelistet. Die Effektmatrix beschreibt die Auswirkungen der unabhängigen Variablen auf die Antwortgröße. Dabei treten HE und WE auf. Beide Effekte können sowohl positiv als auch negativ sein. WE treten immer dann auf, „wenn der Effekt eines Faktors von der Stufe eines anderen Faktors abhängt.“ [60].

Tabelle 5: Gesamtmatrix für einen 2^3 -Faktorenplan nach [60].

Planmatrix				Matrix der unabhängigen Variablen x_i								Antwortmatrix (abhängige Variable)
unabhängige Variable	1	2	3	0 I	1	2	12	3	13	23	123	y_i
Versuchs-Nr.												
1	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	y_1
2	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	y_2
3	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	y_3
4	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	y_4
5	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	y_5
6	+	-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	y_6
7	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	y_7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	y_8
Effektmatrix												

Die Berechnung der Effektmatrix erfolgt über die Multiplikation der unabhängigen Variablen x_i eines jeden Effekts mit der entsprechenden Antwortgröße y_i , deren Aufsummierung und Division durch Hälfte der Versuche N (Gleichung 13).

$$Effekt = \frac{\sum x_i y_i}{\frac{N}{2}} \quad (13)$$

Aus dem Wert des Effektes lässt sich abschätzen, ob der Effekt für die jeweilige Antwortgröße wichtig ist. Die weitere Untersuchung der quantitativen Faktoren und deren stochastisch beeinflusste Abhängigkeit zu den Antwortgrößen erfolgt mittels der Regressionsanalyse. Die Regressionskoeffizienten b_i werden nach Gleichung 14 berechnet und ergeben zusammen mit den unabhängigen Variablen das Regressionspolynom (Gleichung 15) [60].

$$b_i = \frac{\sum x_i y_i}{N} = \frac{Effekt}{2} \quad (14)$$

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_3 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1x_2x_3 \quad (15)$$

Die Koeffizienten werden im Anschluss einem Signifikanztest unterzogen [59, 62]. Im ersten Schritt erfolgt die Berechnung des mittleren Messfehlers s_y aus dem Mittelwert der Einzelvarianzen s_i^2 (Gleichung 16).

$$s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N s_i^2 \cdot \frac{1}{N}} \quad (16)$$

Daraus ergibt sich, unter Berücksichtigung der Wiederholmessungen n_w , der Fehler des Effektes s_b (Gleichung 17) [59, 62].

$$s_b = \frac{s_y}{\sqrt{N \cdot n_w}} \quad (17)$$

Unter Zuhilfenahme der Student'schen t-Verteilung wird eine Signifikanzgrenze B^* für die Regressionskoeffizienten bei einer definierten statistischen Sicherheit P und dem Freiheitsgrad f ermittelt (Gleichung 18).

$$B^* = t(P; f) \cdot s_b \quad f = N(n_w - 1) \quad (18)$$

Ein signifikanter Einfluss des jeweiligen Effektes besteht, wenn der absolute Wert des Regressionskoeffizienten b_i größer ist als die Signifikanzgrenze B^* . Aus der Sicht der Hypothesenprüfung wird somit die Nullhypothese H_0 (Effekt ist nicht signifikant) abgelehnt und die Alternativhypothese H_A (Effekt ist signifikant) mit einer statistischen Sicherheit P angenommen.

Die Signifikanzgrenze B^* wurde mit einer statistischen Sicherheit $P = 95 \%$ ermittelt. Vorab wurde die Varianzenhomogenität der Antwortmatrix aller Versuche bzw. Messreihen mit Hilfe des COCHRAN-Tests geprüft (Gleichung 19). Voraussetzung für diesen Test sind gleich große Messreihen. Es handelt sich dabei um einen „Ausreißertest für Messreihen“ [63].

$$\hat{C} = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} \quad (19)$$

Durch den Vergleich der Mittelwerte aller Versuche \bar{y}_{VP} mit dem des ZP \bar{y}_{ZP} jeder Antwortgröße kann die Abweichung von der Linearität abgeschätzt werden. Mit Hilfe des Welsch-Tests [64] erfolgt die statistische Überprüfung (Gleichung 20, 21) durch den Prüfwert \hat{t} und den Freiheitsgrad f (gerundet auf eine ganze Zahl).

$$\hat{t} = \frac{|\bar{x}_{VP} - \bar{x}_{ZP}|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_{VP}} + \frac{s_2^2}{n_{ZP}}}} \quad (20)$$

$$f = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_{VP}} + \frac{s_2^2}{n_{ZP}}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_{VP}}\right)^2}{n_{VP} - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_{ZP}}\right)^2}{n_{ZP} - 1}} \quad (21)$$

Sind die Vorkenntnisse über das zu untersuchende System eher gering, jedoch die Anzahl möglicher Einflussfaktoren hoch, werden so genannte unvollständige Faktorpläne erarbeitet, um so die Anzahl an Versuchen gering zu halten, bei gleichzeitiger Analyse von maximal sieben Faktoren. Dabei kommt das Prinzip des Vermengens zum Tragen. Zum Beispiel weisen 3-Faktor-Wechselwirkungen in der Regel Effekte auf, die sich von der Versuchsstreuung nicht unterscheiden. Sie sind vernachlässigbar. Anstelle des WE wird ein neuer vierter Faktor eingeführt und mit diesem WE vermengt. Die Einführung zusätzlicher Faktoren bei unveränderter Versuchsanzahl führt immer zu einem Informationsverlust [60].

Ein weiteres Prinzip ist das sequentielle Experimentieren. Die Methode des steilsten Anstieges nach Box und Wilson [65] ist am bekanntesten für diese Verfahrensweise. Es erfolgt ein stufenweises Planen und Analysieren, wenn ein Maximum z. B. Reinheit eines Produktes oder ein Minimum z. B. Verunreinigungsgehalt gesucht wird. Dabei werden mehrere kleine Versuchspläne entlang eines zuvor berechneten Vektors in Richtung des

steilsten Anstieges ausgeführt, um sich dem vermeintlichen Optimum (lokales oder globales Optimum) zu nähern.

2.5.2 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (Englisch: Principal components analysis PCA) ist ein exploratives Verfahren in der multivariaten Datenanalyse. Sie dient der Mustererkennung in großen Datensätzen. Mit der Hauptkomponentenanalyse (HKA) wird das Ziel verfolgt, die j Variablen und n Objekte einer Datenmatrix \mathbf{X} durch voneinander unabhängige Hauptkomponenten h (latente Variablen) darzustellen. Dabei muss die Bedingung erfüllt werden, dass $h = j$ und der Informationsgehalt aus dem ursprünglichen Datensatz möglichst vollständig erhalten bleibt [56]. Im ersten Schritt wird eine Korrelationsanalyse der Datenmatrix \mathbf{X} durchgeführt, um lineare Zusammenhänge zwischen Paaren von Variablen aufzudecken. Maß hierfür ist der Korrelationskoeffizient r_{x_1, x_2} (Gleichung 22) [66].

$$r_{x_1, x_2} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_{n1} - \bar{x}_1) \cdot (x_{n2} - \bar{x}_2)}{\sqrt{\sum_{n=1}^N (x_{n1} - \bar{x}_1)^2 \cdot \sum_{n=1}^N (x_{n2} - \bar{x}_2)^2}} \quad (22)$$

Oftmals wird der originale Datensatz standardisiert (Gleichung 23), um eine Vergleichbarkeit der Variablen zu erreichen, sowie die spätere Interpretation zu erleichtern.

$$z_{nj} = \frac{x_{nj} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (23)$$

Aus der Korrelationsmatrix \mathbf{R} ist nicht ersichtlich, wie viele Hauptkomponenten und mit welchem Gewicht die Zusammenhänge zwischen den korrelierenden Variablen beschrieben werden. Dazu muss der Eigenwert λ_i für jede Hauptkomponente und der entsprechende Eigenvektor e_i berechnet werden (Gleichung 24, 25). Daraus ergibt sich nach Normierung die Ladungsmatrix der Hauptkomponenten \mathbf{A} [55].

$$\mathbf{R} \cdot e_1 = \lambda_1 \cdot e_1 \quad (24)$$

$$|\mathbf{R} - \lambda_i \mathbf{E}| = 0 \quad (25)$$

Das sogenannte Fundamentaltheorem besagt, dass die Korrelationsmatrix \mathbf{R} nur durch die Ladungsmatrix der Hauptkomponenten \mathbf{A} reproduziert wird, wenn die Hauptkomponenten Orthogonalität aufweisen [66]. Die berechneten Ladungen sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den tatsächlichen Variablen der Datenmatrix \mathbf{X} und den Hauptkomponenten und damit ein Maß für die Stärke und Richtung der Beziehungen untereinander. Variablen, die sich ähnlich sind, werden durch eine gemeinsame Hauptkomponente beschrieben.

Um Informationen über die Objekte zu erhalten, muss die Wertematrix der Hauptkomponenten \mathbf{F} ermittelt werden. Sie berechnet sich aus der zuvor transponierten, danach invertierten und mit der standardisierten Datenmatrix \mathbf{Z} multiplizierten Ladungsmatrix der Hauptkomponenten \mathbf{A} (Gleichung 26). Dabei findet eine Dimensionsreduktion statt [66].

$$\mathbf{F} = \mathbf{Z} \cdot \mathbf{A} \cdot (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A})^{-1} \quad (26)$$

Die Datenmatrix wird somit bei der HKA in die Ladungs- und Wertematrix der Hauptkomponenten zerlegt (Gleichung 27). Die erklärte Varianz der Rohdaten durch alle extrahierten Hauptkomponenten beträgt 100 %. Wegen der Datenreduktion ist es jedoch möglich, einen Informationsverlust auf Grund einer „durch die Hauptkomponenten nicht reproduzierten Varianzanteil“ zu erhalten [66].

$$\mathbf{X} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{A}^T \quad (27)$$

Sowohl eine Betrachtung der berechneten Matrizen als auch der zusätzlichen graphischen Darstellungen wesentlicher Hauptkomponenten erlaubt das Erkennen von Strukturen, auf Grund der Bildung von Gruppen mit Variablen und Objekten, die hochkorreliert sind.

2.6 Das TTC-Konzept

Zu vielen anthropogenen Spurenstoffen, die heutzutage mit nachweisstarken instrumentell-analytischen Geräten bestimmt werden, fehlen toxikologische Daten, um diese eindeutig zu bewerten. Entsprechende Schlussfolgerungen für die Beurteilung einer möglichen Gefährdung der menschlichen Gesundheit können wegen der meist unzureichenden toxikologischen Daten nicht gezogen werden. Zu diesen Substanzen zählt auch die Mehrzahl der

aus sogenannten Lebensmittelkontaktmaterialien (Engl: Food Contact Materials FCM), stammenden Verbindungen sowie deren Abbauprodukte, weitere Verunreinigungen und Reaktionsprodukte [67]. Für die Bewertung solcher Substanzen hat sich über mehrere Jahre bereits das „Threshold of Toxicological Concern“ (TTC)-Konzept etabliert.

Das TTC-Konzept ist nach Ansicht der European Food and Safety Authority (EFSA) ein „nützliches Screening-Instrument bei der Risikobewertung von chemischen Stoffen“ [68] und erlaubt „Beratung in Fällen zu leisten, in denen keine Daten aus Toxizitätstest vorliegen“ [68]. Darüber hinaus können die Zahl der durchzuführenden Tierversuche reduziert werden, weil spezifische Toxizitätsdaten nicht notwendig sind.

Grundlage für das Konzept bilden die Arbeiten von Frawley [69], Cramer et al. [70], sowie Munro et al. [71]. Frawley schlug im Jahr 1967 einen Schwellenwert für die menschliche Exposition von Stoffen in einer Höhe von 100 ppm als „No-Effect-Level“, auf der Basis von 220 untersuchten Verbindungen vor, darunter Schwermetalle und Pestizide [69].

Cramer et al. [70] entwickelte einen so genannten Entscheidungsbaum (Englisch: decision tree) (Abbildung 7). Auf der Grundlage von 33 Fragen zur chemischen Struktur wird die Wahrscheinlichkeit der Toxizität der Substanz abgeschätzt. Zum Beispiel wird in Frage sieben erörtert, ob die chemische Struktur der zu bewertenden Substanz ein Heterozyklus aufweist. In Frage 19 muss beantwortet werden, ob generell eine Ringstruktur vorhanden ist. Die Fragen werden immer konkreter, bis schließlich die Substanz in eine von drei Cramer-Klassen zugeordnet wird. Cramer-Klasse I bedeutet geringe Toxizität, Klasse III hohe Toxizität und in Klasse II werden alle Substanzen aufgenommen, die nicht den beiden anderen Klassen zugeordnet werden können. Die Fragen basieren auf der damaligen Kenntnis zur Metabolisierung und Toxizität von Stoffen. Der allgemeine Aufbau des Baumes (Abzweigungen) kennzeichnet die verschiedenen chemischen Strukturklassen organischer Verbindungen.

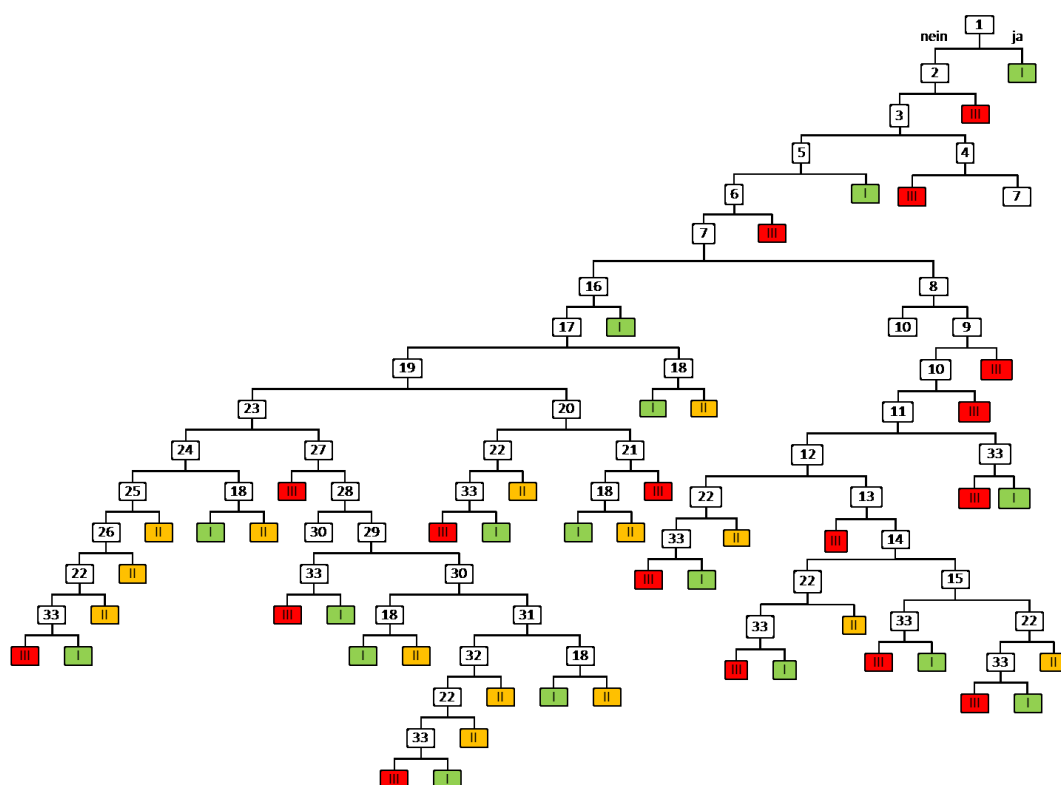


Abbildung 7: Entscheidungsbaum nach Cramer et al. (modifiziert nach [70]). Beantwortung der Fragen erfolgt mit Ja und Nein, wie beispielhaft für Frage eins dargestellt.

Cramer et al. überprüften die Aussage der 33 Fragen mit Hilfe von 81 verschiedenen Substanzen, zum Beispiel aus den Klassen der Pestizide, Medikamente, Lebensmittelzusatzstoffe und Industriechemikalien.

Munro et al. [71, 72] entwickelte den Entscheidungsbaum weiter, indem er innerhalb von sechs Jahren Expositionsschwellenwerte für jede Cramer-Klasse festlegte. Er analysierte insgesamt 613 chemische Verbindungen aus folgenden Bereichen: Industriechemikalien, pharmazeutische Wirkstoffe, Umweltchemikalien sowie Lebensmittelsubstanzen und Verbrauchchemikalien. Diese Substanzen wurden anhand ihrer Struktur in die jeweilige Cramer-Klasse eingeordnet. Mit den zugehörigen niedrigsten NOEL-Werten (Englisch: No-Observed-Effect Level) jeder Substanz, wurde eine prozentuale Gesamtverteilung aller 613 Verbindungen gegen Auftragen aller NOELs in einer logarithmischen Skalierung erhalten (Abbildung 8).

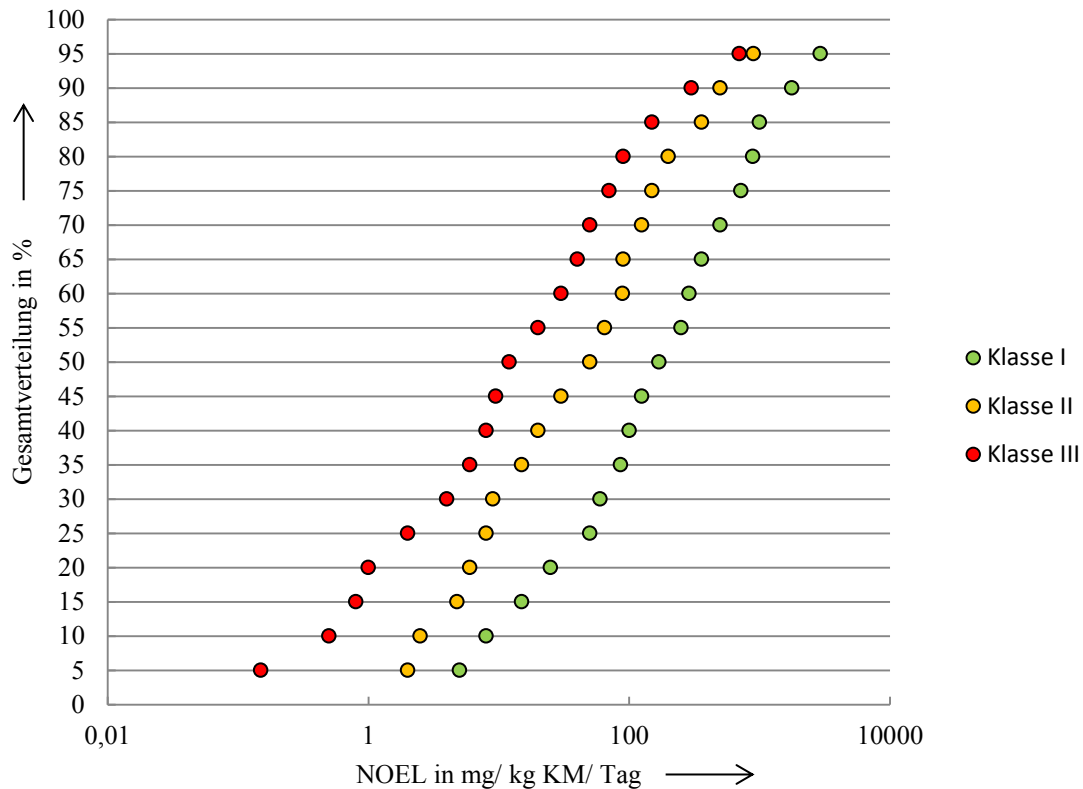


Abbildung 8: Prozentuale Gesamtverteilung der untersuchten Substanzen nach ihren NOELs (übernommen aus [71]).

In Abbildung 8 sind die drei Cramer-Klassen eindeutig zu erkennen. Die Werte bei 5 % der Gesamtverteilung (siehe Abbildung 8) wurden ausgewählt, um die Schwellenwerte für jede Klasse festzulegen. Da die ermittelten NOEL-Werte jedes Stoffes auf Versuchen an Tieren basierten, wurde zusätzlich ein Sicherheitsfaktor in Höhe von 100 eingerechnet. Weiterhin wurde der Wert mit dem Faktor 60, der die durchschnittliche menschliche Körpermasse (KM) berücksichtigt, multipliziert. Daraus ergeben sich folgende Schwellenwerte für die menschliche orale Exposition, die sogenannten TTC-Werte:

Cramer-Klasse I:	1800 µg/ Tag und Person	30 µg/ kg KM/ Tag
Cramer-Klasse II:	540 µg/ Tag und Person	9 µg/ kg KM/ Tag
Cramer-Klasse III:	90 µg/ Tag und Person	1,5 µg/ kg KM/ Tag

Diese Werte werden bis heute im TTC-Konzept verwandt, da sie sich in Vergleichsstudien bestätigt haben [73, 74]. Darüber hinaus wurden in Untersuchungen von Kalkhof et al. [75]

gezeigt, dass das TTC-Konzept wiederum im Vergleich zum Globally Harmonised System (GHS) die Toxizität von Substanzen überschätzt. Das TTC-Konzept ist nicht anwendbar auf hochwirksame karzinogene Substanzen, anorganische Substanzen, Metalle und Organometalle, Proteine und Steroide, radioaktive Substanzen sowie auf Gemische mit unbekannter chemischer Struktur [76].

Modifikationen am TTC-Konzept wurden im Jahr 2004 von Kroes et al. [77] durchgeführt. Für Organophosphate und Carbamate gilt ein spezifischer TTC-Wert von 18 µg/ Tag und Person bzw. 0,3 µg/ kg KM/ Tag. Genotoxische Verbindungen wird ein TTC-Wert von 0,15 µg/ Tag und Person zugesprochen. Auf Grund eines weiter entwickelten „Decision tree“ von Kroes sind genotoxische Verbindungen jedoch nicht geeignet, um mit dem TTC-Konzept bewertet zu werden, sondern benötigen substanzspezifische Toxizitätsdaten.

Das TTC-Konzept kommt nicht nur in der Lebensmittelanalytik, sondern ebenso in der Bewertung von Aromastoffen zur Anwendung. Darüber hinaus kann es auch für die Beurteilung von geringen Substanzrückständen in der Umwelt, z. B. Metabolite von Pestiziden herangezogen werden, die für die menschliche Exposition relevant sind [68].

Mit Hilfe der frei verfügbaren Software „Toxtree“ [78], herausgegeben vom Joint Research Centre (JRC) der EU-Kommission, ist es möglich, anhand der bekannten chemischen Struktur oder durch die CAS-Nummer der Substanz, sehr schnell eine Einordnung in die jeweilige Cramer-Klasse vorzunehmen, ohne dabei die 33 einzelnen Fragen beantworten zu müssen.

2.7 Analytische Qualitätssicherung

In den folgenden drei Unterkapiteln werden die für diese Arbeit wichtigen Kennzahlen für die Qualitätssicherung der ermittelten Analysenergebnisse erläutert. Ohne diese Angaben sind die erzeugten Werte nicht vergleichbar und ebenfalls nicht aussagekräftig in Bezug auf den Untersuchungsgegenstand und das Analysenverfahren.

2.7.1 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) sind in der DIN 32645 wie folgt definiert [79]. Die Nachweisgrenze legt fest, ob ein Analyt in der Probe enthalten ist. Es handelt sich dabei um eine qualitative Entscheidung mit einer statistischen Sicherheit von 50 %. Hingegen ist die Bestimmungsgrenze die kleinste quantifizierbare Menge, die mit einer definierten Messunsicherheit bestimmt werden kann. Für die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze (beispielhaft für x_{NG}) ist zum einen die Leerwertmethode (direkte Methode, Gleichung 28) als auch die Kalibriergeradenmethode (indirekte Methode, Gleichung 29) geeignet.

Welches Verfahren angewendet wird, hängt von dem Analysenprinzip ab. Die Leerwertmethode kann nur angewendet werden, wenn eine zweckmäßige Leerprobe (Blindwert) zur Verfügung steht. Beide Methoden liefern im Allgemeinen gleichwertige Ergebnisse [79].

$$x_{NG} = \frac{s_L}{a_1} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c}} \quad (28)$$

$$x_{NG} = s_{x0} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (29)$$

Die in Gleichung 29 für die Berechnung wichtige Verfahrensstandardabweichung s_{x0} ist ein Maß für den Analysenfehler bzw. für die Leistungsfähigkeit einer Methode [63, 80].

Diese Kenngröße berechnet sich aus dem Quotienten der Reststandardabweichung s_{yx} , auch als Kalibrierfehler bezeichnet und der Steigung der Kalibriergeraden, die wiederum ein Maß für die Empfindlichkeit der Methode darstellt. (Gleichung 30). Der Kalibrierfehler drückt die Streuung der Messgröße um die Regressionsgerade, die sogenannten Residuen aus (Gleichung 31) [63].

$$s_{x0} = \frac{s_{yx}}{a_1} \quad (30)$$

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{\sum (y_j - \hat{y}_j)^2}{f}} \quad (31)$$

In der Chromatographie ist es üblich, die Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit Hilfe des Signal-Rausch-Verhältnisses bzw. Peak-Rausch-Verhältnisses abzuschätzen. Dies entspricht einem Verhältnis von 3:1 (NG) bzw. 9:1 (BG) [63]. Für die Bestimmung des Rauschens wird aus dem Chromatogramm die zehnfache Peakbreite verwendet. Im Vergleich zu den beiden vorher erläuterten Methoden hängt die Bestimmung stark von den jeweils aktuellen Zustand des Analysengerätes, sowie den experimentellen Gegebenheiten ab. Folglich sollte die wiederholte Ermittlung dieser Kenndaten möglichst unter identischen Bedingungen, wie zum Beispiel nach erforderlicher Wartung und in zeitlich regelmäßigen Abständen erfolgen.

2.7.2 Substitutionsverfahren von Messwerten

Eine solide statistische Auswertung von Messwerten kann oftmals nur durchgeführt werden, wenn der Datensatz vollständig ist. In der Praxis kommt es immer wieder vor, dass in einem Datensatz Lücken oder Messwerte enthalten sind, die kleiner als die NG sind oder zwischen der NG und BG liegen. Datenlücken treten durch messtechnische Fehler der Analysengeräte oder nicht genommene Proben auf. Für das weitere Vorgehen existieren zwei Möglichkeiten:

- Vollständige Elimination einzelner Verbindungen/ Proben aus dem Datensatz, wenn viele Datenlücken vorhanden sind
- Substitution von Messwerten bei einzelnen betroffenen Werten

Insgesamt fünf verschiedene Substitutionsverfahren sind in der DIN 38402-1 [81] für Werte kleiner als die BG beschrieben. In den Publikationen von Danzer, Möller und Neitzel sind verschiedene Verfahren eingehend analysiert und weiterentwickelt worden [82–84]. Die DIN 38402-1 gibt weiterhin eine exakte Aussage zur Angabe von Messwerten nahe der BG (Tabelle 6) [81].

Tabelle 6: Angabe von Analysenergebnissen nahe der Kenndaten (geändert nach [81]).

Situation	Angabe des Ergebnisses	Bedeutung
Gehalt < NG	n.n. (NG)	nicht nachgewiesen
Gehalt \geq NG und < BG	n.b. (Zahlenwert; BG)	nicht bestimmbar
Gehalt \geq BG	Zahlenwert und Einheit ggf. mit Vertrauensbereich	quantifizierbarer Wert
Analysenparameter nicht ermittelt	n.a.	nicht analysiert

Für die vorliegende Arbeit und deren Datensätze wurde das Substitutionsverfahren von Möller [83] angewendet. Messwerte die kleiner der BG jedoch größer gleich der NG sind, werden unverändert übernommen. Analysenergebnisse die kleiner der NG sind, werden durch diese Kennzahl ersetzt und mit einem zufällig gewählten Faktor zwischen 0,9 und 1,1 multipliziert, um so eine künstliche Messunsicherheit widerzuspiegeln.

2.7.3 Präzision und Richtigkeit der Analysenergebnisse

Das Maß für die Präzision in der analytischen Qualitätssicherung ist die Standardabweichung als Streuparameter. Für den Vergleich unterschiedlicher Verfahren existiert die relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0} (Gleichung 32). Diese Normierungsgröße errechnet sich aus dem Quotienten der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} (Gleichung 30) und dem Mittelwert der Kalibrierstandards \bar{x}_k multipliziert mit 100 [63].

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}_k} \cdot 100 [\%] \quad (32)$$

Die Analysenergebnisse sind immer mit einem Fehler behaftet, der sich aus der Probennahme, Probenvorbereitung und der eigentlichen Messung zusammensetzt. Die Messunsicherheit (Fehler der Messung) bzw. der Vertrauensbereich (VB) (Gleichung 33) gibt an, in welchem Intervall sich mit einer statistischen Sicherheit P der wahre Wert befindet [85, 86].

Die Überprüfung der Richtigkeit eines Analysenverfahrens erfolgt durch Bestimmung der Wiederfindungsrate (WFR) und Wiederfindungsfunktion mit einem, wenn verfügbar, zertifizierten Referenzmaterial, Kontrollstandard oder Ringversuchsproben mit bekannter Konzentration (Gleichung 34) [80].

$$VB(\bar{x}) = s_{x0} \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{N_a} + \frac{(\bar{y}_j - \hat{\bar{y}})^2}{a_1^2 \cdot Q_{xx}}} \quad (33)$$

$$WFR = \frac{x_{\text{gemessen}}}{x_{\text{zertifiziert}}} \cdot 100 [\%] \quad (34)$$

3. Beschreibung der experimentellen Arbeit

In den folgenden Unterkapiteln wird der konkrete analytische Prozess aus Planung, Probenvorbereitung, Probennahme und den verschiedenen Methoden der Messung dargestellt und erläutert.

3.1 Auswahl der Versuchsbedingungen

Die für die Analyse zur Verfügung stehenden Kunststoffmaterialien sind in Kapitel 2.3 bereits beschrieben worden. In den folgenden Abschnitten soll nun auf die Problemstellung und der Auswahl geeigneter Versuchsbedingungen näher eingegangen werden.

3.1.1 Problemstellung

In der aktuell gültigen KTW-Leitlinie [10] wird für die Durchführung der verschiedenen Prüfungen sogenanntes Versuchswasser eingesetzt, das der Qualität von deionisiertem Wasser bzw. Reinstwasser entsprechen muss. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Prüfung von identischen Polymermaterialien zwischen unterschiedlichen Auftragslaboren oder öffentlichen Untersuchungsanstalten gegeben. Jedoch ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Bedingungen nur eingeschränkt möglich.

Lund et al. [87] berichten von einer dänischen Studie, in der nachgewiesen wurde, dass die Migrationsraten von organischen Spurenstoffen aus PE-Xa-Rohren bei der Verwendung von Trinkwasser niedriger sind als bei der Anwendung von Versuchswasser. Daraus lässt sich eine Überschätzung der Ergebnisse ableiten, wenn die genormte Prüfung im Labor für eine valide Beurteilung herangezogen wird. In allen Versuchen, ausgenommen die der eigentlichen KTW-Prüfung, erfolgte die Durchführung der Experimente mit Trinkwasser. Damit liegen die daraus resultierenden Ergebnisse näher an den realen Verhältnissen im Betrieb und der Benutzung von Rohren für den Trinkwassergebrauch und weniger an einer genormten Prozedur. Jedoch ergeben sich durch eine solche Durchführung auch Belange, auf die ein größeres Augenmerk gelegt werden muss. Die Kontamination von „außen“ und deren ständige Überwachung während der gesamten Versuchszeit durch den Einsatz von Blindwertproben sind dabei besonders wichtig.

3.1.2 Vorversuche

Eine wichtige Entscheidung in der Planung war die Auswahl eines geeigneten Trinkwassers. In Vorversuchen sollte ermittelt werden, ob die chemisch-physikalischen Parameter wie zum Beispiel der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit des Wassers das Migrationsverhalten von ausgesuchten Substanzen signifikant beeinflussen.

Dazu wurden drei verschiedene Wässer (W1-W3) (Tabelle 7) mit bereits seit einem Jahr gebrauchten PE-Xa-Rohren desselben Herstellers und der gleichen Charge (nicht identisch mit dem Typ aus Kapitel 2.3.2) für 72 Stunden bei 30 °C in Kontakt gebracht. Die Enden der Rohre wurden mit Glasstopfen versehen, um eine Kontamination aus der Umgebung zu verhindern. Die bestimmten Konzentrationen für die Substanzen *tert.*-Butanol (TBA) und Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) unterscheiden sich in Abhängigkeit von dem eingesetzten Wasser (Abbildung 9).

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Parameter der untersuchten Wässer.

Bezeichnung	pH-Wert	elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ (20 °C)
W1	8,3	179
W2	7,6	1013
W3	8,0	369

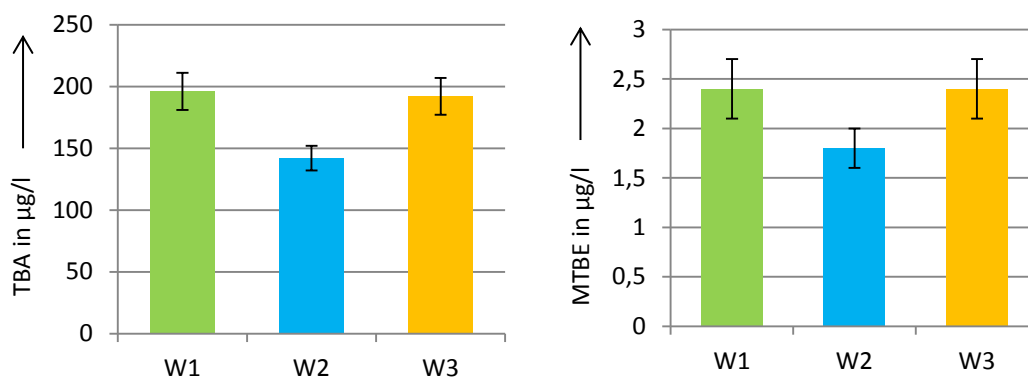


Abbildung 9: Konzentration von TBA und MTBE verschiedener Wässer in Kontakt mit PE-Xa-Rohren.

Aus Abbildung 9 kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Migration von Substanzen aus dem Polymermaterial in das Medium Wasser erhöht ist, wenn die elektrische Leitfähigkeit niedrig und der pH-Wert in Bezug auf ein Trinkwasser hoch ist. Grund dafür sind möglicherweise erniedrigte Diffusionsraten der Substanzen von fest nach flüssig bei hohen Werten der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers. Die Löslichkeit der Verbindungen im Kunststoff und im Trinkwasser beeinflusst auch die Migration.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde das Trinkwasser am Laborstandort in Tambach-Dietharz als Versuchswasser ausgewählt. Über den gesamten Untersuchungszeitraum wies das weiche Wasser einen konstanten pH-Wert und eine kaum schwankende elektrische Leitfähigkeit auf (Abbildung 10). Das ausgewählte Versuchswasser stellt damit eine vernachlässigbare Einflussgröße auf das Migrationsverhalten der organischen Substanzen über den gesamten Untersuchungszeitraum dar.

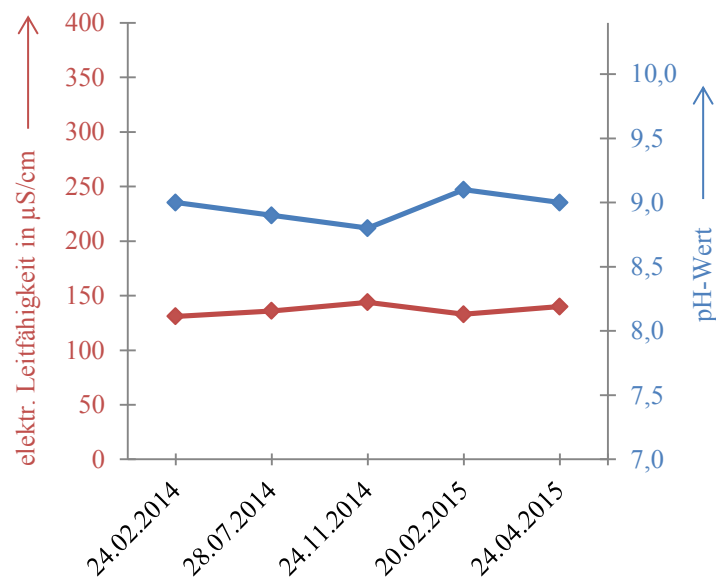


Abbildung 10: Änderungen des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit des Versuchswassers über die gesamte Experimentierdauer.

3.2 Statistische Versuchsplanung

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Schritte zur Aufstellung eines Versuchsplans erläutert, der auf die konkrete Aufgabenstellung und den Untersuchungsgegenstand abgestimmt ist.

3.2.1 Wahl des Versuchsplans

Angesichts der bereits gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der Produktprüfung, einschließlich der KTW-Prüfung des Instituts für Wasser- und Umweltanalytik (IWU) sind Kenntnisse über die wichtigsten Einflussgrößen auf das Migrationsverhalten von materialbürtigen Stoffen aus Kunststoffrohren vorhanden [88]. Somit wurden die Anzahl der Einflussgrößen bzw. Faktoren auf drei begrenzt.

Die Festlegung der Anzahl der Faktorstufen erfolgte unter Berücksichtigung des gesamten Arbeitsaufwandes für einen Versuchsplan. Daraus ergibt sich die Wahl von 2 Faktorstufen. Um Wechselwirkungseffekte (WE) zwischen den Einflussgrößen bestimmen zu können, wurde auf die Durchführung eines Teilfaktorplans verzichtet und hingegen ein vollständiger faktorieller 2^3 -Versuchsplan, (siehe Kapitel 2.5.1 Abbildung 5) verwendet.

Die Überprüfung der Linearität erfolgte durch Dreifachbestimmung eines Zentralpunktes (ZP) (3 Versuche). Unter Einhaltung des Prinzips der Wiederholung von acht Versuchspunkten (16 Experimente) und vier Blindwertproben ergeben sich für jedes geprüfte Kunststoffrohr insgesamt 23 Versuche. In der Summe 115 Versuche.

3.2.2 Bestimmung der Faktoren und Faktorstufen

Die ausgewählten Faktoren und deren Stufen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Sowohl die Wassertemperatur als auch die Stagnationszeit sind für das Migrationsverhalten außerordentlich wichtige Einflussgrößen. Darüber hinaus soll der Effekt des Desinfektionsmittels Chlordioxid ebenfalls untersucht werden.

Tabelle 8: Auflistung der Faktoren und dazugehörigen Faktorstufen.

Faktor	-	0	+
Wassertemperatur x_1	30 °C	35 °C	40 °C
Stagnationszeit x_2	24 h	60 h	96 h
Desinfektionsmittel ClO_2 x_3	0,30 mg/l	0,45 mg/l	0,60 mg/l

Wie bereits erwähnt, kommen Kunststoffrohre in der Realität häufig mit desinfiziertem Trinkwasser in Kontakt. Die Konzentrationen sind bewusst höher gewählt, als es in der Liste für die Aufbereitungsstoffe [20] definiert ist, um mögliche Effekte, wie die Bildung von Oxidationsprodukten oder auch chlorierter Verbindungen nachzuweisen. Somit wird der Einfluss des Desinfektionsmittels umfassender untersucht, wie es in einer Publikation auf diesem Gebiet [89] gefordert wird.

Auch die festgelegten Stufen des Faktors Wassertemperatur liegen über den gewöhnlichen gemessenen Werten im Trinkwasserverteilungssystem. Jedoch können speziell in den Sommermonaten auch im Trinkwassernetz Wassertemperaturen von bis zu 20 °C in Abhängigkeit von der Stagnationszeit erreicht werden. Für aussagekräftige und statistisch verwertbare Antwortgrößen sind deshalb die Temperaturen 30 °C für die untere Stufe, 35 °C für den ZP und 40 °C für die obere Stufe ausgewählt worden.

Die Stagnationszeiten orientieren sich zum einen an der Versuchsdurchführung nach der KTW-Prüfung (72 Stunden) und des Weiteren an der praktischen Durchführbarkeit der Versuche. Die gewählten Zeiten sind dennoch kurz, da es in der Realität durchaus zu Stagnationen von mehr als einer Woche kommen kann. In Tabelle 9 ist die spezifische Planmatrix für alle Versuche dargestellt. Versuchsnummer 9 steht hierbei für den ZP.

Tabelle 9: Planmatrix aufgeschlüsselt nach allen Faktorstufen.

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l
1	30	24	0,30
2	40	24	0,30
3	30	96	0,30
4	40	96	0,30
5	30	24	0,60
6	40	24	0,60
7	30	96	0,60
8	40	96	0,60
9	35	60	0,45

3.2.3 Durchführung

Alle Rohrmaterialien wurden aus dem Großhandel unter direkter Abnahme von dem jeweiligen Hersteller bezogen. Längere Lagerungszeiten unter unbekannten Bedingungen können ausgeschlossen werden. Die Aufbewahrung im Labor erfolgte bei konstanter Temperatur unter dem Ausschluss von Tageslicht.

Ein weiteres wichtiges Prinzip neben der Wiederholung von Versuchspunkten stellt die Zufallsreihenfolge dar. Dabei ist die einfache Durchführung der Versuche in der gegebenen Reihenfolge von oben nach unten (Tabelle 9) nicht zulässig. Für die Durchführung aller 2^3 -Faktorenpläne wurde deshalb das folgende Konzept angewendet (Abbildung 11). Versuchspunkte mit gleicher Faktorstufe des Faktors Wassertemperatur wurden in zwei Gruppen zusammengefasst. Diese Gruppen wurden in einem kurzen zeitlichen Abstand nacheinander ausgeführt und nur innerhalb dieser Gruppen eine Randomisierung der verbleibenden Versuche verwirklicht.

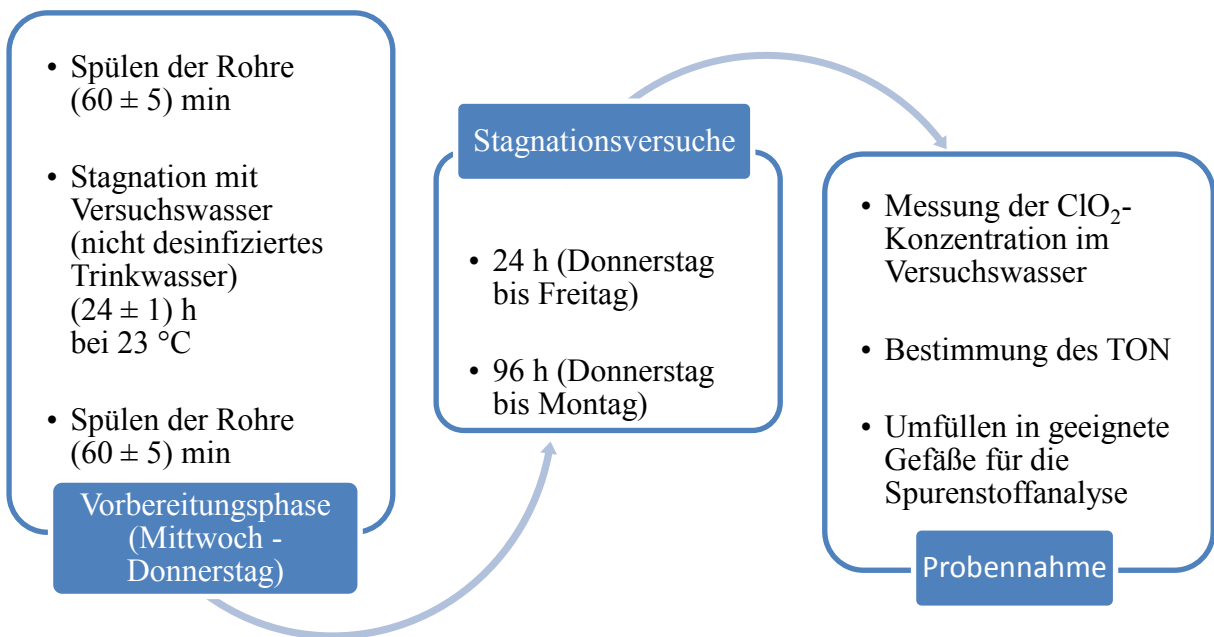


Abbildung 11: Schema der Durchführung von Versuchsnummer 1-8 (Tabelle 9).

Grund für diese Vorgehensweise ist die optimale Lagerung der Prüfkörper in einem Wärmeschrank (Modell UN 750, Memmert GmbH) (Abbildung 12) für die gesamten Stagnationszeiten, sodass nicht beliebig oft Temperaturänderungen durchgeführt werden

konnten. Dies ist ein klassisches Beispiel für die Einschränkung der Zufallsreihenfolge auf Grund eines technischen Zwangs [60].



Abbildung 12: Lagerung der Rohre in einem geeigneten Wärmeschrank

Die erforderlichen ZPs wurden nach der Prozedur in Abbildung 13 analysiert. Wenn möglich, erfolgte die Realisierung der Versuche des ZP zwischen den beiden Gruppen der eigentlichen Versuchspunkte für jeden Kunststoff, umso tatsächlich mögliche lineare Abweichungen zu erkennen und nicht Veränderung des Systems über die Zeit zu erfassen [59]. Die Bestimmung des Geruchschwellenwertes (TON) wurde spätestens 72 Stunden nach durchgeführter Probennahme mit Hilfe des Paar-Tests nach DIN EN 1622 [90] von mindestens drei geschulten Testpersonen ermittelt. Die Wasserprobe wurde solange schrittweise verdünnt bis kein Geruch mehr feststellbar ist. Ein $\text{TON} = 4$ bedeutet, dass in der 1:4 (v/v) Verdünnung aus der Originalprobe noch ein Geruch wahrnehmbar ist, jedoch weist die nächste Verdünnungsstufe (1:8) keinen Geruch mehr auf. Der TON berechnet sich mit Hilfe des geometrischen Mittels aus den einzelnen TON jeder Testperson.

Die vor Beginn der Experimente hergestellten desinfizierten Versuchswässer mit einer Konzentration von 0,30, 0,60 bzw. 0,45 mg/l ClO_2 wurden nach der jeweiligen Stagnationszeit die Konzentration des Desinfektionsmittels erneut photometrisch mit Hilfe des Geräts NANOCOLOR[®] 500D der Firma Macherey-Nagel durch den Farbstoff N,N-Diethyl-1,4-phenylendianmin (DPD) gemessen, um den Abbau der Verbindung nachzuweisen.

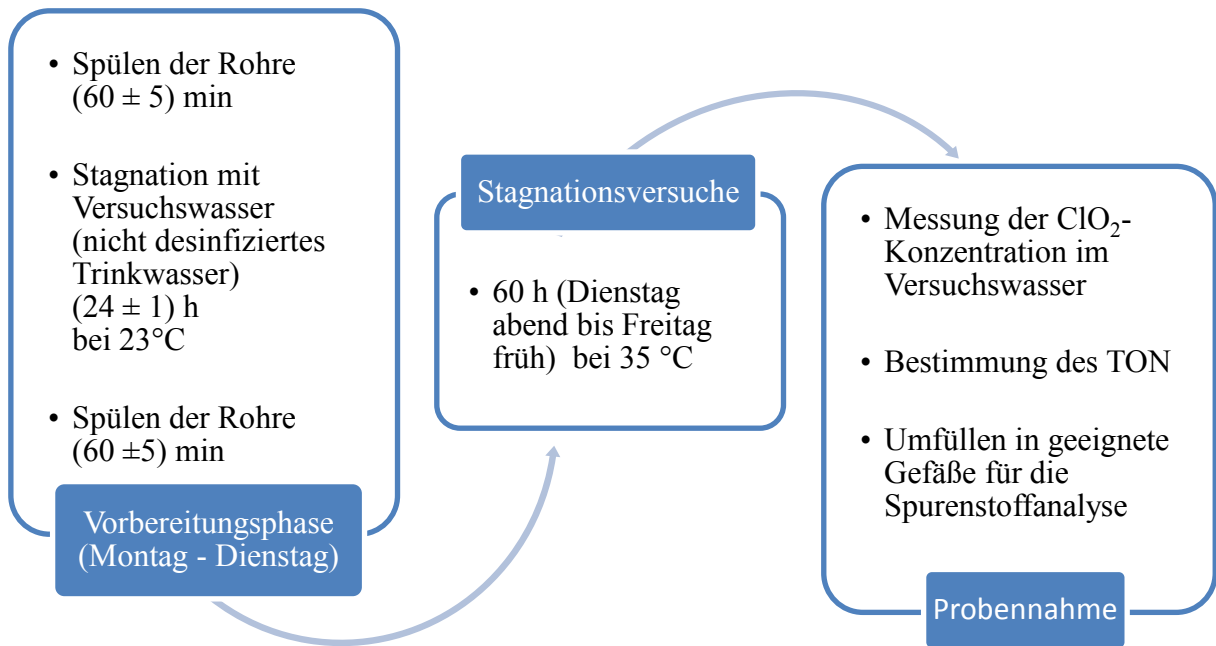


Abbildung 13: Schema der Durchführung von Versuchsnummer 9 (Tabelle 9).

Zu jeder Gruppe wurden zwei Blindwerte, in Anlehnung an die KTW-Prüfung [10], für 24 und 96 Stunden in einem verschlossenen Glaszylinder mit einem Fassungsvermögen von 1,3 l mitgeführt. Die ClO₂-Konzentrationen im Versuchswasser des Blindwertes sind gleich der oberen Faktorstufe gewählt worden. Alle Prüfkörper wurden auf eine Länge von 1,45 m zugeschnitten, wobei 2,5 cm auf jeder Seite für das Verschließen mittels eines Glasstopfen zur Verfügung standen. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 10 aufgelisteten Volumina unter Einbeziehung der Dimensionsangaben aus Kapitel 2.3.

Tabelle 10: Füllvolumen der Rohre bei einer Länge von 1,40 m.

Material	Volumen in l
PE-100 H1	1,20
PE-100 H2	1,17
PE-Xa	1,17
PE-Xc	1,20
PE-RT	1,13

3.3 Analytische Messungen

Die Analyse von Summenparametern ist ein wichtiges Werkzeug in der Umweltanalytik, zum einen aus rein wirtschaftlicher Sicht und zum anderen, um einen „chemischen Überblick“ über die Probe zu erhalten. Für eine umfassende Analytik organischer Substanzen im Spurenbereich sind sowohl die Gaschromatographie als auch die Flüssigchromatographie in Kopplung mit geeigneten Detektoren, wie dem Massenspektrometer, notwendig. In den zwei nachstehenden Unterkapiteln werden die Parameter der einzelnen Messprinzipien sowie die Probenvorbereitung und die Datenauswertung vorgestellt.

3.3.1 Einzelstoffanalyse und Summenparameter TOC

Die bereits von Koch [91] und anderen Wissenschaftlern [6, 87, 89, 92, 93] nachgewiesenen materialbürtigen Substanzen aus Kunststoffen im Kontakt mit Trinkwasser wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der GC-MS bestimmt. Darüber hinaus erfolgte die Analyse der chlorierten Substanz 2-Chlor-4-*tert.*-butylphenol. Die Wasserproben wurden entweder durch vorherige Flüssig-Flüssig-Extraktion (Englisch: Liquidliquid-extraction LLE) mit *n*-Hexan (Promochem LGC) oder durch die statische Headspace-Technik für die Messungen vorbereitet. In den Tabellen 11 und 12 sind die einzelnen Substanzen für jede Methode aufgelistet, sowie in Tabelle 13 die Gerätespezifikationen.

Tabelle 11: Untersuchte Substanzen mit GC-MS-MS.

GC-MS-MS (LLE)	CAS-Nummer
2- <i>tert.</i> -Butylphenol	88-18-6
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	98-54-4
2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol (2,4-DTBP)	96-76-4
2- <i>tert.</i> -butyl-1,4-benzochinon	3602-55-9
2-Chlor-4- <i>tert.</i> -butylphenol	98-28-2

Für die Untersuchungen wurden 500 ml der Wasserprobe für 30 Minuten intensiv mit 2 ml n-Hexan gerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde 1 ml des organischen Lösungsmittels abgenommen und mit Hilfe eines sample concentrator (Techne DB 3D) im Stickstoffstrom auf 0,5 ml eingengt. Dieser Extrakt stand nun für die Messung zur Verfügung. Die jeweiligen Massenübergänge der Substanzen, gemessen im multiple-reaction-monitoring (MRM)-Modus, befinden sich im Anhang A1. Die Kalibrierung erfolgte durch externe Standards in einem Bereich zwischen 0,1 µg/l bis 2,5 µg/l. Eine Standard- sowie eine Blindwertkontrolle wurden in jeder Messreihe als Qualitätssicherungsmaßnahme für die Probenvorbereitung im Labor mitgeführt.

Tabelle 12: Untersuchte Substanzen mittels Dampfdruckanalyse.

HS-GC-MS	CAS-Nummer
MTBE	1634-04-4
ETBE	637-92-3
<i>tert.</i> -Butylalkohol (TBA)	75-65-0
Benzol	71-43-2
Toluol	108-88-3
Ethylbenzol	100-41-4
m/p-Xylol*	108-38-8/106-42-3
o-Xylol	95-47-6
Di- <i>tert.</i> -butylperoxid (DTBP)	110-05-4
<i>tert.</i> -Butylformiat (TBF)	762-75-4
Aceton	67-64-1

* gemeinsame Erfassung in der Methode

Tabelle 13: Spezifikationen der verwendeten Geräte.

Bezeichnung	HS-GC-MS	GC-MS-MS
Gaschromatograph	Agilent Technologies G1885	Agilent Technologies 7890A
Autosampler	HP 6890	Agilent Technologies 7693
Massenanalysator	HP 5973	7000 GC-MS Triple Quad
Software	MS ChemStation HP G 1701 B	MassHunter Version 3.01/ 4.01

Für die Dampfraumanalyse wurden 10 ml der Wasserprobe in ein 20 ml Glasfläschchen abgefüllt und mit einer Septum-Bördelkappe handfest verschlossen. Die Analyse erfolgte im single-ion-monitoring (SIM)-Modus. Der Kalibrierbereich erstreckte sich von 0,5 µg/l bis 200 µg/l je nach Substanz. Blindwert- und Standardkontrollen wurden ebenfalls zur Überprüfung von Kontaminationen und der Richtigkeit der Werte zu Beginn und am Ende jeder Messreihe analysiert. Die instrumentellen Parameter sind in Tabelle 14 beschrieben.

Tabelle 14: Methodeneinstellungen für die Dampfraumanalyse

Parameter	Angabe
Probenmesszeit in min	32
Equilibrierungszeit des Vials in min	60
Equilibrierungstemperatur in °C	70
Schleifentemperatur in °C	80
Transfertemperatur in °C	90
Injektionszeit in min	1
Befüllungszeit der Schleife in min	0,20

Die verwendeten Gradientenprogramme für jede Methode sind in Anhang A2 aufgeführt.

Neben der Analyse von Einzelstoffen wurde die gesamte organische Belastung des Versuchswassers mit Hilfe des Summenparameters TOC ermittelt. Dafür stand das highTOCtrace® Gerät von Elementar Analysensysteme zur Verfügung. Die Bestimmung erfolgte nach EN 1484 [94] mit Hilfe der Verbrennungsmethode. Die organische Fracht wird dabei als nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff (NPOC) (Englisch: non purgeable organic carbon) nachgewiesen.

Aus der Differenz der gemessenen TOC-Konzentrationen aus der Probe und dem dazugehörigen Blindwert ergibt sich die migrierte organische Konzentration aus dem Polymermaterial in das Versuchswasser. Des Weiteren wurden die Anionen Chlorit und Chlorat mittels Ionenchromatographie (IC) (DIONEX ICS 3000) sowie die gesundheitlich relevanten THM durch Headspace-Technik bestimmt. Grund hierfür ist der Nachweis zum Verbleib des Chlordioxids bzw. deren Abbau- oder Reaktionsprodukte in der Wasserprobe unter den gegebenen Bedingungen.

3.3.2 Non-Target-Analytik

Neben der Einzelstoffanalyse bzw. der Target-Analytik ist die Anwendung des sogenannten Non-Target-Screening mit entsprechenden modernen instrumentell-analytischen Geräten durchgeführt worden. Damit können Substanzen, wie zum Beispiel mögliche weitere Abbauprodukte von Additiven aus dem Kunststoff, zusätzliche Migrationsprodukte oder Transformationsprodukte mit Chlordioxid erkannt werden, die nicht in der Einzelstoffanalyse vorkommen.

Mit Hilfe des in Tabelle 13 genannten GC-MS-MS Systems und der erwähnten Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethode wurde eine Screening-Analyse [95] durchgeführt, um mögliche unbekannte Verbindungen zu bestimmen. Die qualitative Überprüfung erfolgte mit hinterlegten Massenspektren aus der NIST Datenbank (NIST MS Search 2.0). Durch Zugabe von deuterierten internen Standards (Tabelle 15) konnte zusätzlich ein halbquantitativer Nachweis erbracht werden.

Tabelle 15: Eingesetzte deuterierte Standards.

interner Standard	Hersteller	Konzentration in der Wasserprobe
d ₅ -Chlorbenzol	Neochema GmbH	jeweils 4 µg/l
d ₃₄ -Hexadecan		
d ₁₀ -Phenanthren		

In Abhängigkeit von der gemessenen Retentionszeit einer Substanz und damit der Lage im Chromatogramm wurde der nächstliegende interne Standard für die halbquantitative Bestimmung herangezogen.

In den letzten Jahren hat die hochaufgelöste Massenspektrometrie in Kombination mit der HPLC eine kontinuierliche Entwicklung erfahren, wenn es um das Erkennen von bisher nicht einbezogenen organischen Spurenstoffen im Wasserkreislauf geht [96–98].

Auch für die mögliche Identifizierung von weiteren bisher unbekannten Migrationsprodukten oder Reaktionsprodukten aus Kunststoffrohren im Trinkwasserkontakt ist dieses Analysenprinzip eine geeignete Methode. Pro Kunststoffmaterial wurden zwei Wasserproben untersucht. Zum einen der Versuch mit der Faktorstufenkombination, bei dem sich alle Faktoren auf der oberen Stufe befinden sowie der dazugehörige Blindwert. Die Analyse wurde mit den in Tabelle 16 aufgelisteten Geräten beim Zweckverband Landeswasserversorgung in Langenau (Baden-Württemberg) durchgeführt.

Tabelle 16: verwendete Geräte für die LC-HRMS Messungen

Gerät	Bezeichnung
Flüssigchromatograph	LC20 Series, Shimadzu
Massenspektrometer	TripleTOF [®] 5600 System, AB Sciex

Eine aufwändige Probenvorbereitung bzw. Voranreicherung war nicht notwendig, da mit diesem System die Analyse durch eine Direktinjektion von 100 µl der Probe möglich ist. Mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation wurden die zuvor mittels einer C18-Umkehrphasensäule (Zorbax Eclipse Plus) sowie einer C18-Vorsäule getrennten Analyten ionisiert. Die chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 17 aufgelistet. Jede Probe wurde sowohl im positiven (5500 V) und im negativen (-4500 V) Ionisationsmodus (ESI+/-) gemessen. Im Scan-Modus wurden Ionen zwischen m/z 100 bis 1200 erfasst. Weiterhin wurden die 12 intensivsten Vorläuferionen aus einem Zyklus (1,08 Sekunden) für Fragmentierungsexperimente ausgewählt und MS-MS-Spektren in einem Massenbereich von m/z 30 bis 1200 aufgenommen.

Tabelle 17: Parameter der flüssigchromatographischen Trennung (Gradientenprogramm siehe Anhang A2).

Parameter	
Eluenten	A: Wasser (MilliQ) + 0,1 % v/v Ameisensäure
	B: Acetonitril + 0,1 % v/v Ameisensäure
Flussrate	0,3 ml/ min
Säulentemperatur	40 °C
Analysenzeit	33 min

Als qualitätssichernde Maßnahmen wurde zu jeder Probe eine interne Kalibrierung mit bekannten organischen Spurenstoffen durchgeführt, um die Stabilität des Systems zu überprüfen. Von Seiten des Massenspektrometers wurde automatisch nach jeder fünften Messung eine externe Kalibrierung (Calibrant delivery system) durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte durch die Softwareprogramme PeakView® Version 2.0.0.7849 und dem darin implementierten Tool MasterView Version 1.0.1113 der Firma AB Sciex. Mit der Softwareanwendung MarkerView™ Version 1.2.1.1, ebenfalls von AB Sciex, wurde eine HKA mit den sowohl im positiven (ESI+) als auch im negativen Ionisationsmodus (ESI-) gemessenen Datensätzen durchgeführt. Eine Plausibilitätsprüfung der verwendeten Software MarkerView™ konnte mit Hilfe eines bekannten unabhängigen Datensatzes durchgeführt werden. Dazu wurde die Ergebnisse der HKA aus der Software MarkerView™ mit denen des Programms STATISTICA 6.0 [99] verglichen. Die Resultate der Hauptkomponentenladungs- und Hauptkomponentenwertplots beider Softwareprogramme und deren Auswertung führten zu identischen Aussagen.

3.4 Untersuchung zur Vermehrung von Mikroorganismen auf Kunststoffoberflächen

Wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, wird für die Verwendung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser zuvor die mikrobielle Beeinträchtigung des Werkstoffes untersucht. Für eine Unterscheidung zwischen einer Oberflächenbesiedelung von Mikroorganismen und der Bildung eines Oberflächenbewuchses dient das vorgeschriebene Verfahren des Deutschen Vereins des Gas-und Wasserfaches (DVGW).

Eine eigens dafür entwickelte Anlage stand für diese Untersuchungen zur Verfügung (Abbildung 14). Mit dieser Anlage ist es möglich, sowohl mehrere Materialien gleichzeitig zu untersuchen als auch die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen während des gesamten drei- bis viermonatigen Untersuchungszeitraumes zu gewährleisten.

Im Zeitraum zwischen Oktober 2013 und Januar 2014 wurden die ersten zwei Materialien PE-Xa und PE-Xc sowie zwischen Oktober 2014 und Januar 2015 die Materialien PE-RT und PE-100 H1 getestet.

Die Rohre mussten zunächst einer Vorbehandlung unterzogen werden. Dabei erfolgten eine 20-stündige Spülung der Rohre mit Trinkwasser und eine anschließende Desinfektion durch Eintauchen in eine Natriumhypochloritlösung mit einer Konzentration von (10 ± 1) g/l freiem Chlor für (30 ± 5) Minuten. Danach wurden die Rohre mit Trinkwasser abgespült und für die Versuchslaufzeit senkrecht in die Anlage (Abbildung 14) eingebaut, um mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,4 m/h bis 3 m/h durchströmt zu werden. Durch Ausschaben der inneren Oberfläche der Rohre mittels eines konischen Stopfens wurde der Oberflächenbewuchs gesammelt, in ein skaliertes Zentrifugenglas überführt und quantitativ bestimmt. Die Erfassungsgrenze zur Bestimmung eines Oberflächenbewuchses ist auf einen Wert von 0,01 ml/ 800 cm² festgelegt [11]. Für jede Monatsprobe wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.



Abbildung 14: Selbstgebaute und entwickelte Anlage zur Bestimmung der Vermehrung von Mikroorganismen auf Kunststoffrohren.

Die generelle Zulassung des Materials für den Trinkwasserbereich ist gegeben, wenn in allen Monatsproben ein Oberflächenbewuchs $\leq (0,05 + 0,02) \text{ ml}/800 \text{ cm}^2$ nachweisbar ist und die Prüfung einer Oberflächenbesiedlung mit Hilfe von Nähragar und Agar zum Nachweis von Pilzen (Sabouraud-Agar Merck KGaA) während des gesamten Versuchszeitraumes einem positiven Befund entspricht.

4. Analytische Qualitätssicherung

Das folgende Kapitel umfasst die wichtigen statistischen Kennzahlen der analytischen Qualitätssicherung, zum Beispiel der relativen Verfahrensstandardabweichung, um die angewendeten Methoden zu charakterisieren und zu vergleichen. Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Quantifizierung der einzelnen Substanzen ist ebenso nötig.

4.1 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede Substanz erfolgte durch die Messung einer 10-Punkt-Kalibrierung und der Auswertung mittels der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 [79]. Die Konzentration der Nachweisgrenze x_{NG} und der Bestimmungsgrenze x_{BG} sind in den Tabellen 18 und 19 aufgelistet. Der verwendete Faktor $k_{BG} = 3$ berücksichtigt die relative Ergebnisunsicherheit in Höhe von 33,3 % [86] (Gleichung 35). Die Bestimmungsgrenze des Summenparameters TOC beträgt 0,1 mg/l.

Im Vergleich zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit Hilfe des Signal-Rausch-Verhältnisses, ergeben sich durch die gewählte Berechnung mittels Kalibriergeradenmethode oft höhere Kenndaten. Auf Grundlage der statistischen Bestimmung des Vertrauensbereiches zum Analysenergebnis ($VB(\bar{x})$) und den belastbareren Kenndaten (NG und BG) bestimmt durch die indirekte Methode, wurden diese Werte bevorzugt, um plausible Analysenergebnisse zu erhalten.

$$x_{BG} = k_{BG} \cdot s_{x0} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{(k_{BG} \cdot x_{NG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (35)$$

Tabelle 18: Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 11 organischen Substanzen mittels HS-GC-MS ($k_{BG} = 3$, $P = 95\%$).

Substanz	Angabe in $\mu\text{g/l}$	x_{NG}	x_{BG}
MTBE		0,06	0,17
ETBE		0,18	0,51
<i>tert.</i> -Butanol (TBA)		0,09	0,27
Benzol		0,16	0,47
Toluol		0,15	0,44
Ethylbenzol		0,14	0,41
m/p-Xylol		0,12	0,35
o-Xylol		0,12	0,35
Di- <i>tert.</i> -butylperoxid (DTBP)		0,05	0,15
<i>tert.</i> -Butylformiat (TBF)		1,0	2,8
Aceton		1,4	4,1

Tabelle 19: Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von fünf organischen Substanzen mittels GC-MS-MS ($k_{BG} = 3$, $P = 95\%$).

Substanz	Angabe in ng/l	x_{NG}	x_{BG}
2- <i>tert.</i> -Butylphenol		36	110
4- <i>tert.</i> -Butylphenol		29	88
2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol (2,4-DTBP)		24	70
2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon		44	136
2-Chlor-4- <i>tert.</i> -butylphenol		33	100

Der Vergleich für die Verbindung MTBE (Tabelle 20) zwischen der Abschätzung durch das Signal-Rausch-Verhältnis und Kalibriergeradenmethode zeigt jedoch, dass zwischen beiden Methoden durchaus auch ähnliche Werte für die Nachweisgrenzen ermittelt werden können.

Tabelle 20: Vergleich zweier Methoden für die Ermittlung der Nachweisgrenze.

Substanz	MTBE	MTBE
	Kalibriergeradenmethode	Signal-Rausch-Verhältnis
x_{NG} in $\mu\text{g/l}$	0,06	0,09

4.2 Präzision der analytischen Methoden

Ein Vergleich der Methoden im Hinblick auf die Streuung wurde durch die Berechnung der relativen Verfahrensstandardabweichung ermöglicht (Tabelle 21). Dieser Parameter konnte durch eine 10-Punkt-Kalibrierung jeder einzelnen Methode und Substanz ermittelt werden.

Tabelle 21: Relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0} der Messungen.

Substanz	V_{x0} in %
TOC	1,7
MTBE	0,9
ETBE	1,9
<i>tert.</i> -Butanol (TBA)	1,5
Benzol	2,6
Toluol	2,5
Ethylbenzol	2,3
m/p-Xylol	1,9
o-Xylol	1,9
Di- <i>tert.</i> -butylperoxid (DTBP)	0,8
<i>tert.</i> -Butylformiat	1,5
Aceton	1,5
2- <i>tert.</i> -Butylphenol	2,9
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	2,3
2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol (2,4-DTBP)	2,0
2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon	3,6
2-Chlor-4- <i>tert.</i> -butylphenol	2,7

Die Methodenpräzision liegt vor allem bei den leichtflüchtigen Verbindungen, die mittels Dampfdruckanalyse untersucht worden, im niedrigen einstelligen Prozentbereich. Auch die

Substanzen, die mit der Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethode und anschließender Bestimmung mittels GC-MS-MS nachgewiesen werden, weisen einen vergleichbar niedrigen Wert dieser Kennzahl auf. Die relative Verfahrensstandardabweichung der TOC-Bestimmung ist fast identisch mit der Bestimmung von unterschiedlichen Spurenstoffen wie zum Beispiel ETBE, TBA oder den Xylol-Isomeren.

5. Auswertung und Diskussion der Analysenergebnisse

In den nachstehenden Unterkapiteln werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt, ausgewertet und diskutiert. Im Vordergrund stehen dabei die Erkenntnisse aus der SVP und der Hauptkomponentenanalyse sowie der daraus folgenden Gegenüberstellung und dem Vergleich der verschiedenen Kunststoffmaterialien.

5.1 Ergebnisse der Prüfung nach genormten Versuchsbedingungen

Zunächst werden die Ergebnisse der einzelnen Prüfungen nach den genormten Versuchsbedingungen [10, 11] ausgewertet und später mit den Analysenwerten von migrierten organischen Substanzen nach den Bedingungen der SVP verglichen.

5.1.1 Chemische Untersuchung nach der KTW-Leitlinie

Die nach den Bestimmungen der KTW-Leitlinie [10] (siehe Kapitel 2.1) durchgeführten Prüfungen unterscheiden sich im Vergleich zu den Experimenten der SVP in der Wahl des Versuchswassers (Reinstwasser), der Stagnationszeit (72 Stunden) und der Wassertemperatur (23 °C), sowie in der Wiederholung von drei sogenannten Migrationsphasen (M1-M3). Für eine Beurteilung werden immer die Ergebnisse aus der 3. Migrationsphase verwendet und bewertet. Darüber hinaus dürfen die drei Messwerte eines jeden untersuchten Parameters keinen steigenden Trend während des Untersuchungszeitraumes aufweisen.

Für den TOC-Wert ergibt sich ein M_{max} von 25 $\mu\text{g}/\text{dm}^2\cdot\text{d}$ in Bezug auf die untersuchten Rohre. Alle experimentell ermittelten Migrationsraten des Summenparameters TOC liegen unterhalb dieses Grenzwertes (Tabelle 22). Eine Geruchsbeeinträchtigung konnte weder durch eine qualitative Bestimmung, noch durch einen TON-Wert größer gleich 1 nachgewiesen werden. Die anderen Bedingungen des Prüfverfahrens wie zum Beispiel die niedrigere Wassertemperatur im Vergleich zur SVP sind für diese Ergebnisse verantwortlich. Lediglich ein schwach süßlicher Geschmack trat in den beiden Wasserproben auf, die in Kontakt mit den zwei Prüfkörpern aus PE-100 H1 standen.

Tabelle 22: TOC-Migrationsraten jedes untersuchten Rohres aus der 3. Migrationsphase.

Kunststoffmaterial	TOC-Migrationsrate M_n
	in $\mu\text{g}/\text{dm}^2\cdot\text{d}$
PE-Xa	8
PE-Xc	8
PE-RT	7
PE-100 H1	11
PE-100 H2	6

Nach den Bedingungen der KTW-Prüfung konnte lediglich *tert.*-Butanol (TBA) in Wasserproben nachgewiesen werden, die in Kontakt mit dem Material PE-Xa standen (Tabelle 23). Dieses Material war in Erfurt im Jahr 2010 für die Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen des Trinkwassers verantwortlich [8].

Tabelle 23: Nachgewiesene TBA-Konzentrationen in den Wasserproben im Kontakt mit PE-Xa-Rohren der Migrationsphasen M1-M3.

Kunststoffmaterial	TBA in $\mu\text{g}/\text{l}$		
	M1	M2	M3
PE-Xa	$6,7 \pm 3,2$	$5,7 \pm 3,2$	$5,7 \pm 3,2$

Die Konzentrationen weiterer organischer Substanzen wurden mittels Einzelstoffanalyse durch HS-GC-MS erfasst. Sie lagen in allen Wasserproben, die Kontakt mit den fünf Rohrmaterialien hatten, unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG) (siehe Kapitel 4.1 Tabellen 18 und 19). Einzige Ausnahme bildet Toluol.

Die Substanz Toluol wurde in Wasserproben nachgewiesen, die in Kontakt mit dem Verbundrohr PE-RT standen (Tabelle 24). Toluol stammt wahrscheinlich als Lösungsmittel aus dem Klebstoff, der für die Verbindung zwischen den einzelnen Komponenten des Verbundrohres eingesetzt wurde [91].

Tabelle 24: Nachgewiesene Toluol-Konzentrationen in den Wasserproben im Kontakt mit PE-RT-Rohren der Migrationsphasen M1-M3.

Kunststoffmaterial	Toluol in µg/l		
	M1	M2	M3
PE-RT	1,1 ± 0,5	1,5 ± 0,5	0,9 ± 0,5

Die Verbindung 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP), ein Abbauprodukt eines zugesetzten Additivs, wurde aus den drei Materialien PE-RT und PE-100 zweier unterschiedlicher Hersteller nachgewiesen (Abbildung 15). Die Proben, die mit dem PE-100 H1 in Kontakt standen, weisen von der ersten zur zweiten Migrationsphase eine steigende Tendenz der Konzentration an 2,4-DTBP auf, sind jedoch noch deutlich unter dem gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) der Substanz von 3 µg/l. Bei diesem Wert handelt es sich um einen Vorsorgewert. Demnach besteht bei nachgewiesenen Konzentrationen kleiner gleich 3 µg/l kein Handlungsbedarf aus gesundheitlicher Sicht [100].

Zwischen den untersuchten Kunststoffen ergeben sich Unterschiede. So weisen nicht etwa die beiden identischen Materialien vergleichbare Konzentrationen von 2,4-DTBP in den untersuchten Versuchswässern auf, sondern das Copolymer PE-RT und das PE-100 Material von Hersteller 2. Dies deutet darauf hin, dass auf den ersten Blick gleiche Materialien (PE-100) große Unterschiede in der Abgabe von identischen organischen Substanzen aufweisen können. Daraus folgt, dass die Unterschiede darauf zurückzuführen sind, welcher Hersteller die Rohre produziert bzw. wie in diesen Prozessen vorgegangen wird. Weitere Analysenergebnisse aus der Prüfung nach der KTW-Leitlinie sind in Anhang A3 zusammengefasst.

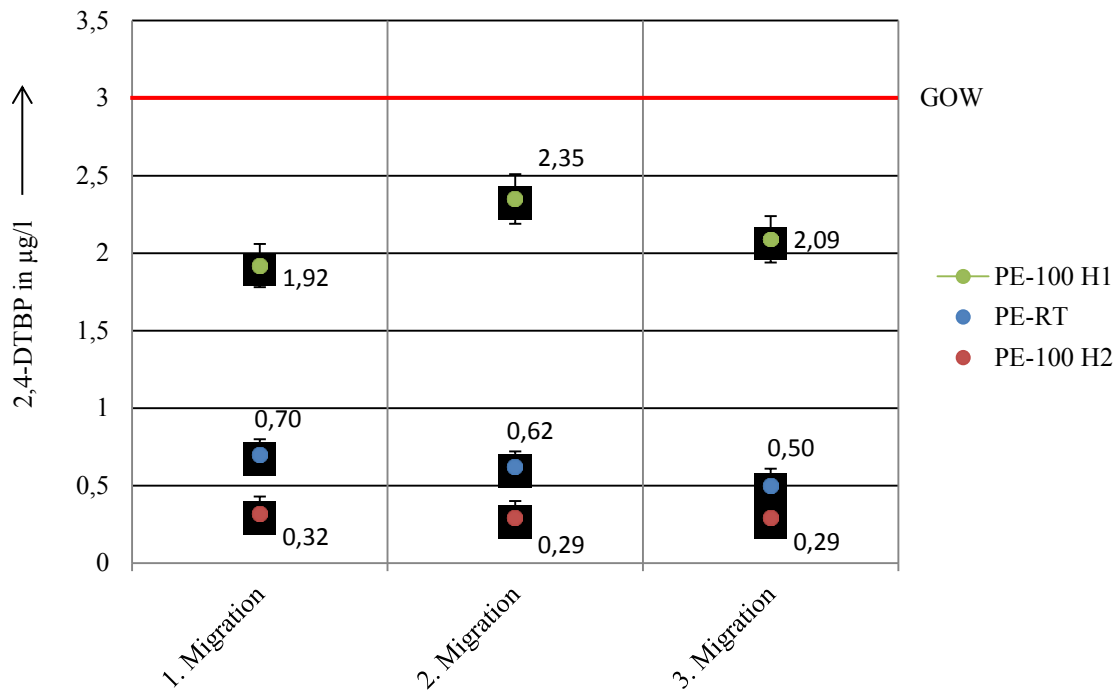


Abbildung 15: Vergleich der Konzentrationen von 2,4-DTBP in µg/l aus verschiedenen Kunststoffrohren. GOW = gesundheitlicher Orientierungswert.

Alle fünf untersuchten Materialien wären nach dieser KTW-Prüfung für die Trinkwasserinstallation zugelassen. Die berechneten Migrationsraten des Summenparameters TOC liegen unterhalb des für diese Rohrdimensionen festgelegten Grenzwertes. Einzelstoffe wurden ebenfalls nachgewiesen, können jedoch auf Grund von fehlenden DWPLL-Werten nicht bewertet werden. Eine organoleptische Beeinträchtigung des Versuchswassers auf Basis des TON-Wertes wurde nicht festgestellt.

5.1.2 Mikrobielle Untersuchungen

Eine Oberflächenbesiedlung mit Mikroorganismen der Materialien PE-Xa, PE-Xc, PE-RT und PE-100 H1 konnte in sämtlichen Monatsproben durch die entsprechenden Kontaktkulturen nachgewiesen werden. Die Bildung eines Oberflächenbewuchses konnte hingegen auf keiner Rohrrinnenfläche quantitativ ermittelt werden. Aus mikrobiologischer Sicht sind somit alle Materialien für den Einsatz im Trinkwasserbereich geeignet.

Eine Prüfung des Materials PE-100 H2 war auf Grund der Beschaffenheit der Rohre nicht möglich. Die als qualitätssichernde Maßnahme in jeder Monatsprobe mitgeführten Positiv- und Negativkontrollen bestätigen den einwandfreien Versuchsablauf. So wurden im Durchschnitt 10 ml/ 800 cm² Oberflächenbewuchs auf der mit Paraffin beschichteten Metallplatte nachgewiesen. Alle Negativkontrollen wiesen eine Oberflächenbesiedlung auf (Abbildung 16). Dabei wurden hauptsächlich Pilze und Hefestämme nachgewiesen.

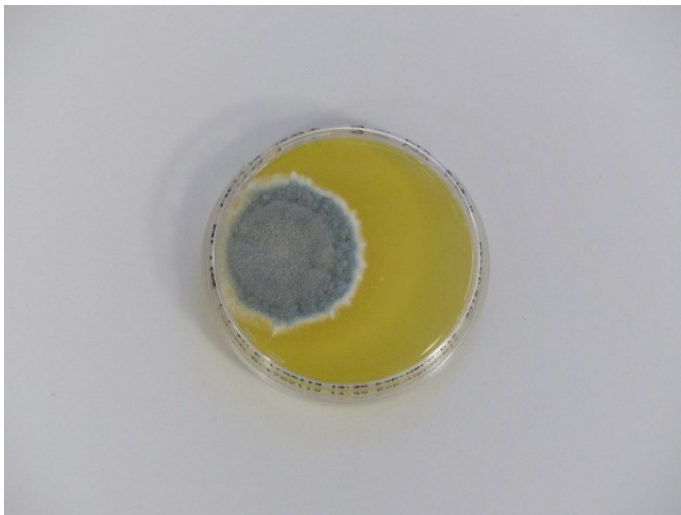


Abbildung 16: Abklatschprobe einer Negativkontrolle auf Sabouraud-Agar.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine Vermehrung von Mikroorganismen durch organische Nährstoffe aus allen untersuchten Rohrleitungsmaterialien ausgeschlossen werden kann. Es kommt nicht zu einer Bildung eines Oberflächenbewuchses und damit besteht auch kein potenzielles Habitat für pathogene Mikroorganismen.

5.2 Ergebnisse aus der statistischen Versuchsplanung

Neben der Anzahl der migrierten Substanzen und deren Beeinflussung durch die gewählten Faktoren aus den fünf verschiedenen untersuchten Rohren sind die organoleptischen Eigenschaften des Versuchswassers sowohl als quantitatives und auch qualitatives Ergebnis ein weiterer wichtiger Aspekt in der Charakterisierung von Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (Tabelle 25 und 26).

Tabelle 25: Untersuchte Substanzen in den Wasserproben nach Kontakt mit den fünf verschiedenen Rohrmaterialien.

Rohrmaterial	organische Substanzen						
	MTBE	ETBE	DTBP	TBA	Aceton	Toluol	2,4-DTBP
PE-Xa	●	○	●	●	○ ^a	○	○
PE-Xc	○	●	○	●	●	●	○
PE-RT	○	○	○	●	○	●	○ ^a
PE-100 H1	○	○	○	●	○	○	●
PE-100 H2	○	○	○	○ ^a	○	○	●

● nachgewiesen; ○ nicht nachgewiesen; ^a nur in Versuchen mit 40 °C Wassertemperatur nachgewiesen

Tabelle 26: Untersuchte organoleptische Parameter und Summenparameter in den Wasserproben nach Kontakt mit den fünf verschiedenen Rohrmaterialien

Rohrmaterial	organoleptische Parameter			Summenparameter
	TON	Geruch (qualitativ)	Geschmack (qualitativ)	TOC
PE-Xa	< 1	○	●	●
PE-Xc	≥ 1	●	●	●
PE-RT	< 1	○	○	●
PE-100 H1	≥ 1	●	●	●
PE-100 H2	< 1	○	○	●

● vorhanden bzw. nachgewiesen; ○ kein Befund

Weitere Verbindungen aus Tabelle 18 und 19 (siehe Kapitel 4.1) sind ebenfalls detektiert worden, jedoch nur in einzelnen Proben, sodass eine statistische Auswertung im Rahmen der SVP nicht möglich war. Auf diese Analyten wird der Vollständigkeit halber ebenfalls in den Unterkapiteln 5.2.1 bis 5.2.5 eingegangen.

In den nächsten Unterkapiteln werden die Ergebnisse in der folgenden Struktur dargestellt:

- **Tabellarische Darstellung der nachgewiesenen organischen Substanzen aus den einzelnen Rohrmaterialien**
- **Graphische Darstellung der Analysenergebnisse aus der SVP**
- **Erläuterungen zur Bildung der organischen Substanzen**
- **Diskussion der signifikanten Effekte**

5.2.1 Peroxidisch-vernetztes Polyethylen (PE-Xa)

Tabelle 27: Ausschnitt aus Tabelle 25.

	organische Substanzen						
	MTBE	ETBE	DTBP	TBA	Aceton	Toluol	2,4-DTBP
PE-Xa	●	○	●	●	○ ^a	○	○

● nachgewiesen; ○ nicht nachgewiesen; ^a nur in Versuchen mit 40 °C Wassertemperatur nachgewiesen

Für den Kunststoff PE-Xa, der in der Installation von Rohren für die Trinkwasserverteilung in Gebäuden häufig eingesetzt wird, ergibt sich eine Sonderstellung (blau markiert), da dieses Material in Verbindung mit einer Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Trinkwassers steht, wie der Fall Erfurt zeigte [8]. Aus dem Kunststoff PE-Xa migrierten die Verbindungen MTBE, Di-*tert.*-butylperoxid (DTBP), *tert.*-Butanol (TBA) und Aceton in das Versuchswasser (Tabelle 27).

Aus Abbildung 17 lässt sich ableiten, dass vor allem bei den gewählten oberen Faktorstufen für die Wassertemperatur und die Stagnationszeit die Konzentration von MTBE in den Proben zunimmt. Die Substanzen MTBE und ETBE werden in der Literatur als diejenigen Substanzen beschrieben, die den Geruch und Geschmack des Trinkwassers negativ beeinflussen [91, 101]. Diese Problematik wird in Kapitel 5.2.6 näher erläutert.

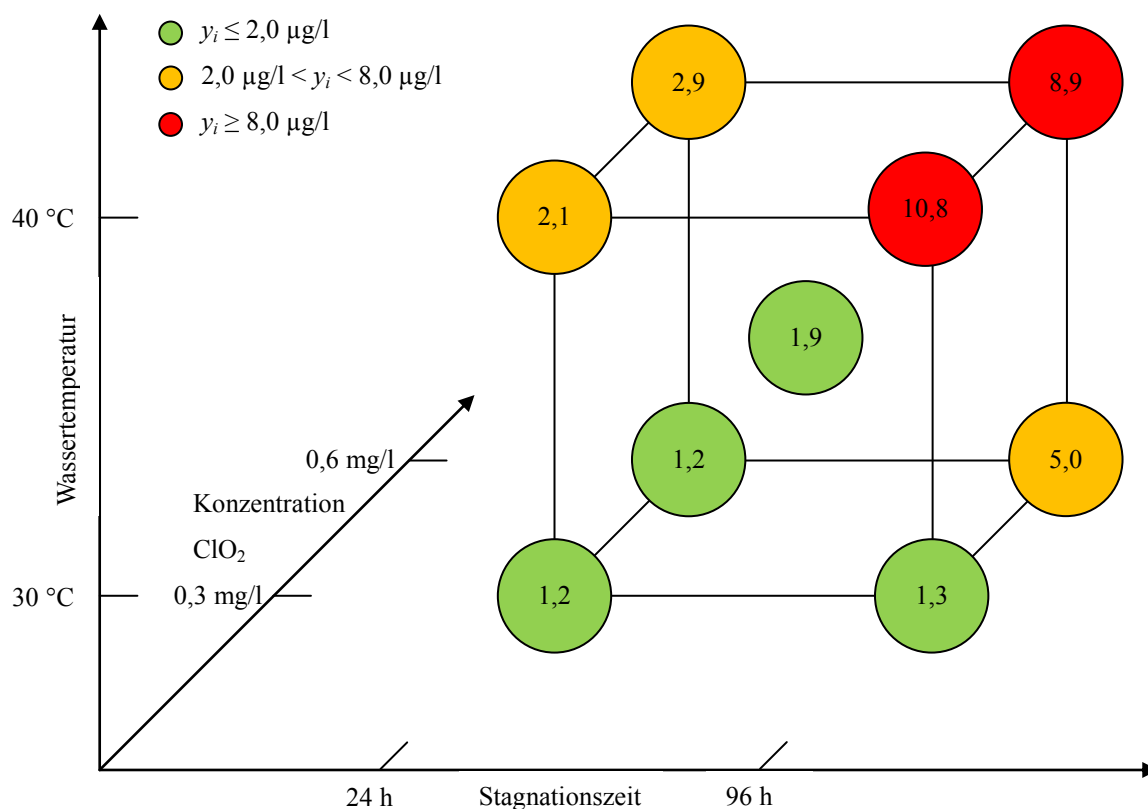


Abbildung 17: MTBE-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

Das Vernetzungsmittel DTBP konnte ebenfalls in geringen Konzentrationen in den Wasserproben nachgewiesen werden. Die ermittelten Konzentrationen liegen zwischen $0,2 \mu\text{g/l}$ bis $1,7 \mu\text{g/l}$. Die maximalen Werte von $1,6 \mu\text{g/l}$ und $1,7 \mu\text{g/l}$ wurden in denjenigen Experimenten gemessen (Abbildung 18), bei der die obere Faktorstufe der Wassertemperatur und Stagnationszeit angewendet wurde. Daraus resultieren letztendlich auch die bestimmten signifikanten Haupteffekte im berechneten Regressionspolynom (Gleichung 37). Eine mögliche Ursache für den Nachweis dieser organischen Substanz könnte sein, dass im Herstellungsprozess der Rohre zu viel des Vernetzungsmittels eingesetzt wurde bzw. es durch eine Rekombination der *tert.*-Butoxyradikale wieder zur Bildung des Vernetzungsmittels gekommen ist.

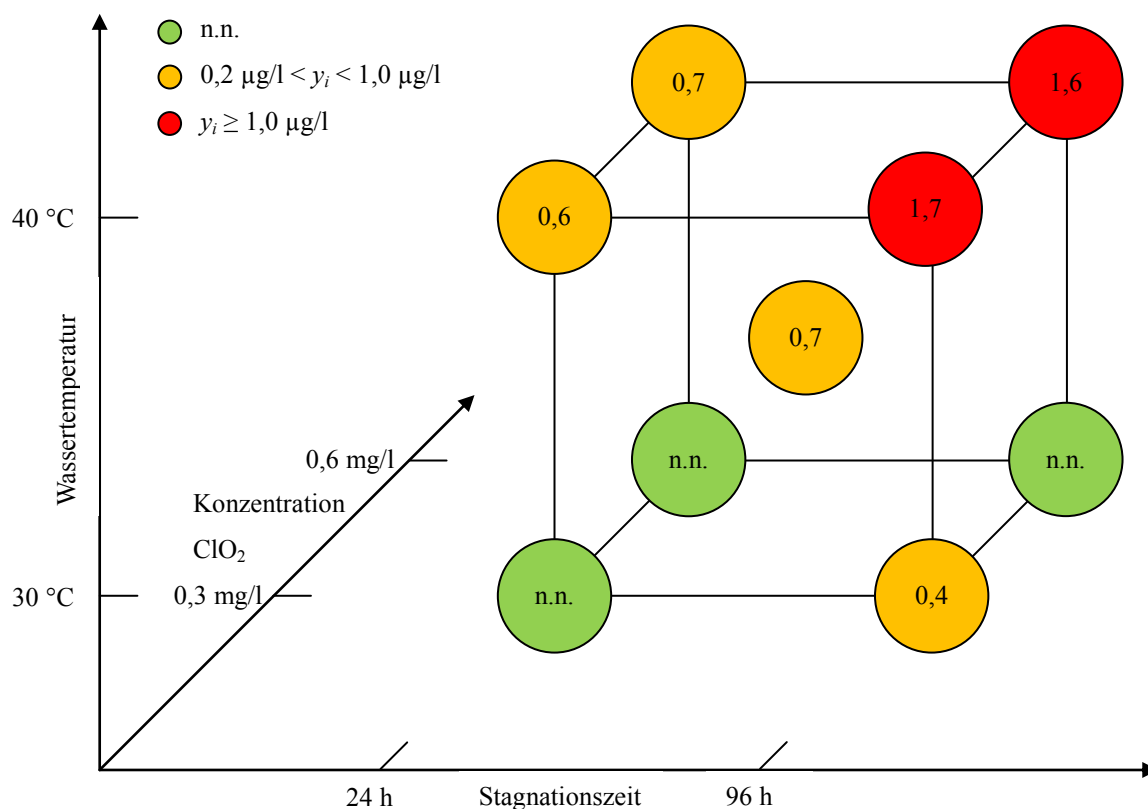


Abbildung 18: DTBP-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

Die gemessenen Konzentrationen von TBA weisen die größte Spannweite ($57 \mu\text{g/l}$ bis $629 \mu\text{g/l}$) bei allen nachgewiesenen Substanzen auf (Abbildung 19). Werte von bis zu mehreren hundert Mikrogramm pro Liter wurden in denjenigen Versuchen gemessen, die entweder in der oberen Stufe der Wassertemperatur oder der Stagnationszeit bzw. in denen beide Faktoren auf der oberen Stufe ausgeführt wurden. Der Zusammenhang drückt sich auch in dem signifikanten Wechselwirkungseffekt aus (Gleichung 38). Größte signifikante Einflussgröße ist die Stagnationszeit für das Migrationsverhalten von TBA aus diesem Kunststoffmaterial. Im Vergleich zu den Analysenergebnissen von TBA nach der genormten Prüfung (siehe Kapitel 5.1.1 Tabelle 23) sind die gemessenen Konzentrationen von TBA aus den Wasserproben der SVP-Versuche wesentlich höher. Dafür sind vor allem die in diesen Experimenten gewählten höheren Wassertemperaturen verantwortlich.

TBA ist ein Nebenprodukt aus der Vernetzungsreaktion zwischen den Polymerketten und dem eingesetzten Vernetzungsmittel DTBP. MTBE ist ein Reaktionsprodukt aus dem Abbau des hochreaktiven *tert.*-Butoxyradikals [102]. Weiterhin ist die Bildung von TBA aus MTBE und ETBE möglich [103].

Für TBA existiert kein sogenannter Vorsorge- bzw. Maßnahmewert. So würde nach Aussage des Thüringer Landesamtes für Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz (TLLV) vom 03.10.2010 ein „lebenslang gesundheitlich duldbarer Trinkwasserhöchstwert in Bereich von mindestens mehreren 100 µg/l bis deutlich über 1000 µg/l liegen“ [100]. Demnach ist die Exposition von TBA als nicht gesundheitsgefährdend für den Menschen bei einer täglichen Aufnahme von zwei Litern Trinkwasser zu bewerten.

Die Substanz Aceton wurde bei allen Versuchen mit einer gewählten Wassertemperatur von 40 °C nachgewiesen, währenddessen die gemessenen Werte aus den Versuchen mit der eingestellten niedrigen Wassertemperatur kleiner der Bestimmungsgrenze von Aceton waren. Aceton ist ebenfalls ein Reaktionsprodukt aus dem *tert.*-Butoxyradikal [102].

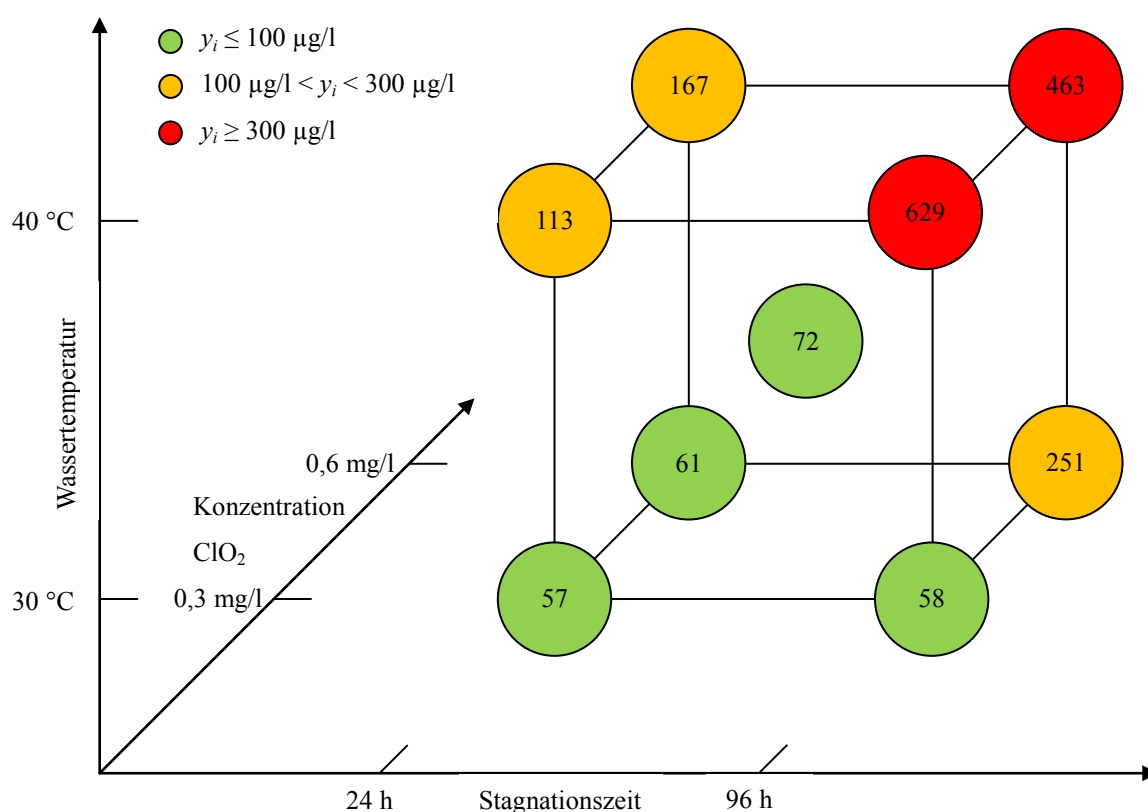


Abbildung 19: TBA-Konzentration in µg/l in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

Alle drei Verbindungen zeigen ein identisches Migrationsverhalten (Gleichung 36-38). Einen signifikanten Einfluss auf die Migration haben die Wassertemperatur (x_{WT}), die Stagnationszeit (x_{stag}) sowie ein 2-Faktor-Wechselwirkungseffekt aus diesen beiden Haupteffekten.

$$y(MTBE) = 4,16 + 1,99x_{WT} + 2,34x_{Stag} + 1,36x_{WT}x_{Stag} \quad (36)$$

$$y(DTBP) = 0,67 + 0,47x_{WT} + 0,25x_{Stag} + 0,26x_{WT}x_{Stag} \quad (37)$$

$$y(TBA) = 224 + 118x_{WT} + 125x_{Stag} + 77x_{WT}x_{Stag} \quad (38)$$

Extrapolationen sind nicht zulässig. Deshalb sind Werte zwischen der oberen und unteren Stufe eines jeden Faktors zu wählen, um eine sinnvolle mathematische Berechnung durchzuführen. Darüber hinaus gelten die Berechnungen exakt nur für dieses Material und die identische Materialcharge.

Sämtliche Analysenergebnisse und die dazugehörige Messunsicherheit der nachgewiesenen organischen Substanzen in den Wasserproben im Kontakt mit dem Kunststoff PE-Xa sind in Anhang A4 zusammengefasst.

5.2.2 Elektronenstrahl-vernetztes Polyethylen (PE-Xc)

Tabelle 28: Ausschnitt aus Tabelle 25.

	organische Substanzen						
	MTBE	ETBE	DTBP	TBA	Aceton	Toluol	2,4-DTBP
PE-Xc	○	●	○	●	●	●	○

● nachgewiesen; ○ nicht nachgewiesen

Aus dem mit Elektronenstrahlen vernetzten Polyethylenverbundrohr in Kontakt gebrachten Versuchswasser wurden die meisten Substanzen in der Einzelstoffanalyse detektiert. Es wurden ETBE, TBA, Aceton und Toluol nachgewiesen (Tabelle 28). Die Analysenergebnisse sind in den folgenden vier Abbildungen (20-23) dargestellt.

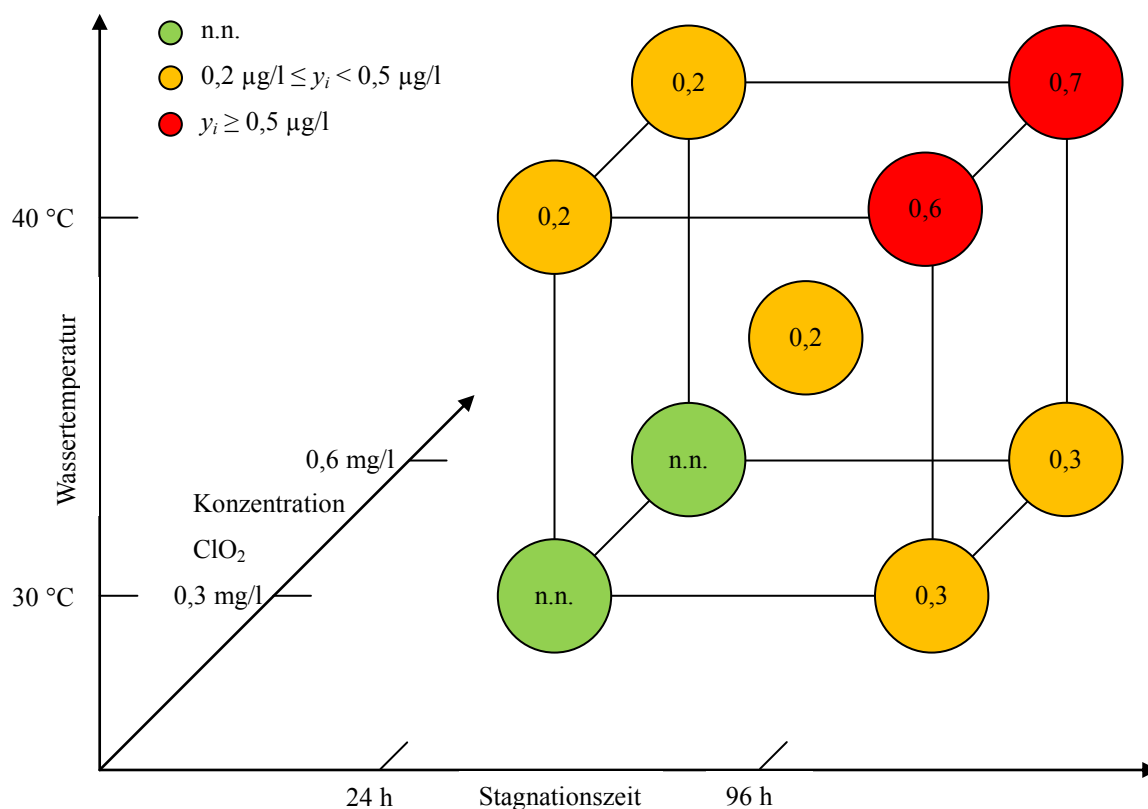


Abbildung 20: ETBE-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

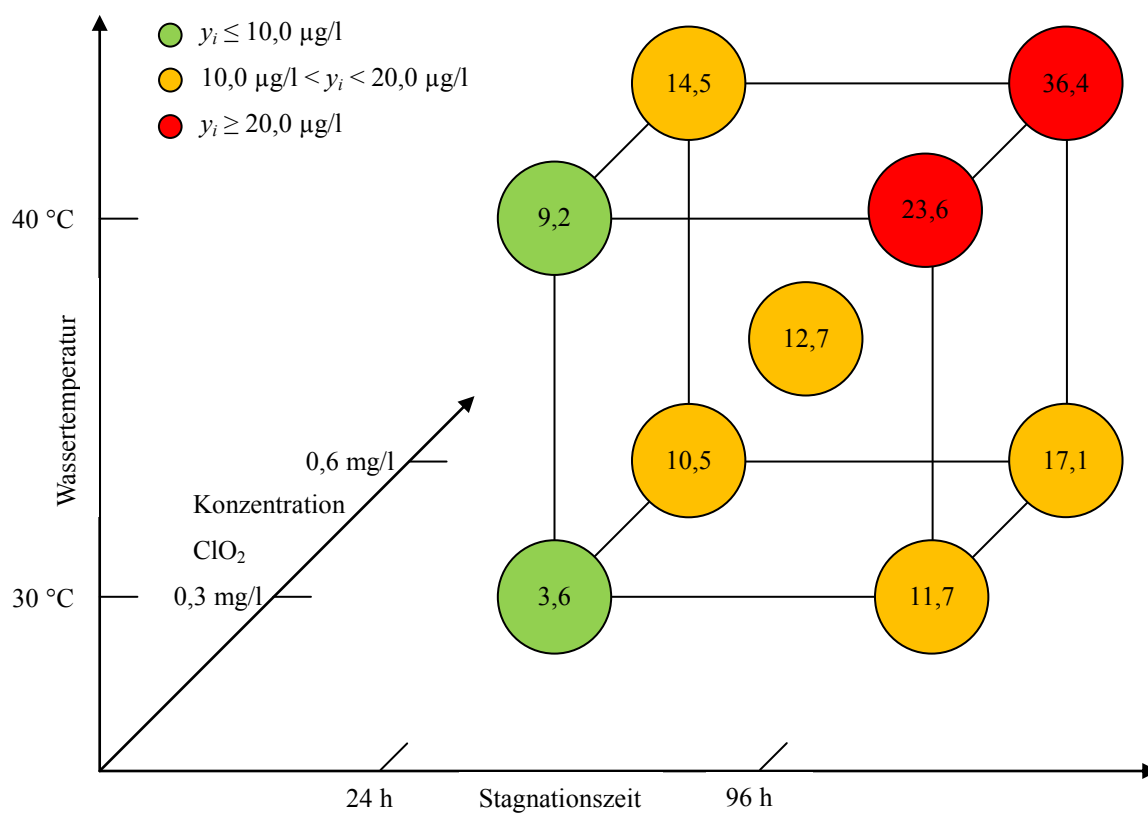


Abbildung 21: TBA-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

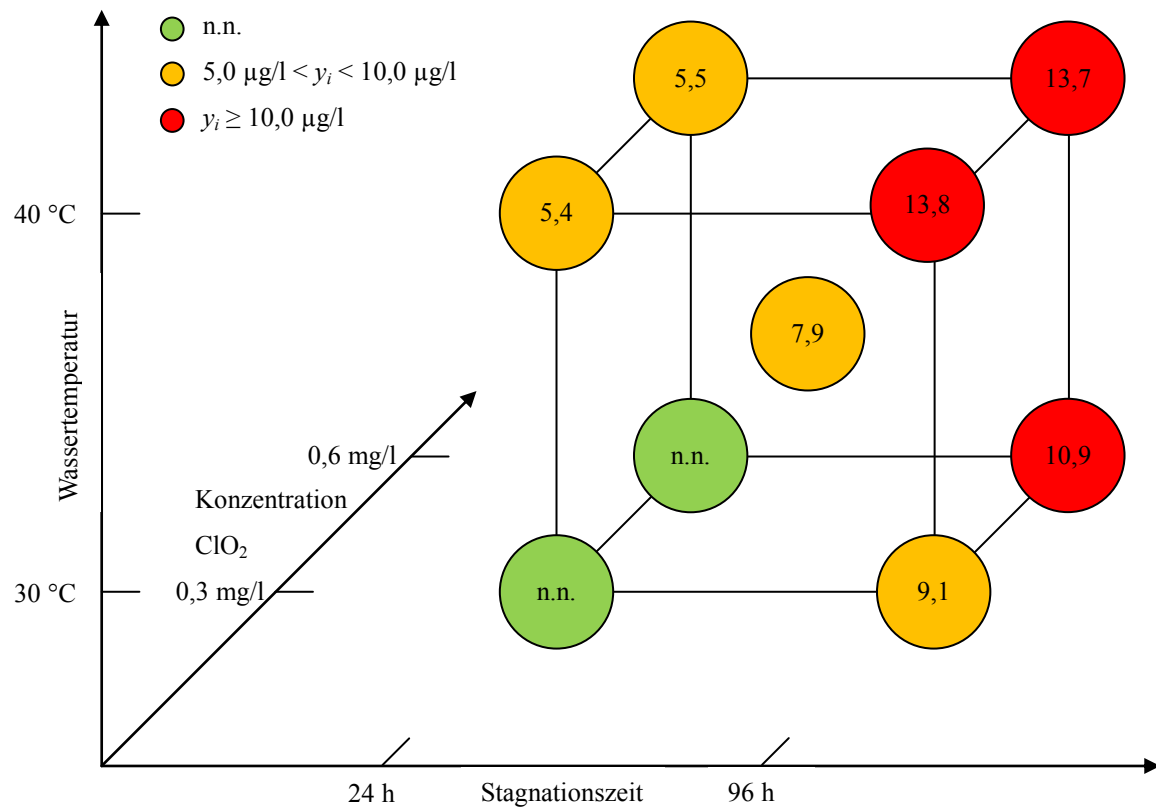


Abbildung 22: Aceton-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

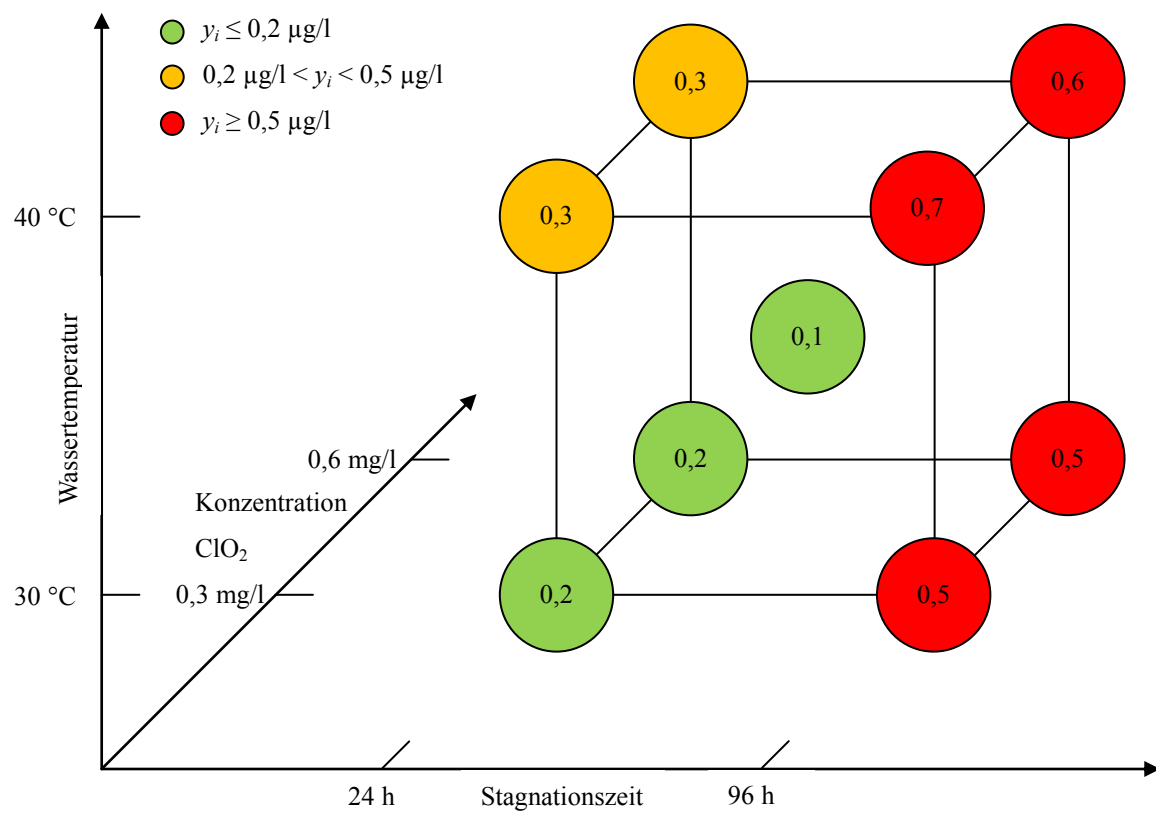


Abbildung 23: Toluol-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

Die Verbindung ETBE ist wahrscheinlich ein Abbauprodukt der Substanz DTBP. Koch [91] wies ETBE in entmineralisiertem Wasser, das mit PE-Xc-Rohren für 72 Stunden bei 23 °C in Kontakt war, ebenfalls nach.

Auf Grund des Herstellungsprozesses kann TBA nicht als Reaktionsprodukt aus einem Vernetzungsmittel wie bei den PE-Xa-Rohren gebildet worden sein. Wahrscheinlich stammt TBA aus den *tert.*-butyl-Gruppen verschiedener eingesetzter Additive [104, 105], die mit Hilfe von Chlordioxid abgespalten werden. Die in den Versuchen der SVP nachgewiesenen Konzentrationen von TBA aus dem PE-Xc Material konnten in den hergestellten Wasserproben nach den genormten Bedingungen der KTW-Leitlinie nicht bestimmt werden. Grund dafür ist die Verwendung von Versuchswasser, das wiederum kein Chlordioxid enthielt.

Aceton ist ein zugelassener Hilfs- bzw. Zusatzstoff in der Herstellung von Kunststoffen [106]. Dies erklärt höchstwahrscheinlich auch den Nachweis dieser Verbindung in den Wasserproben.

Im Gegensatz zu den Analysenergebnissen, die auf der KTW-Prüfung basieren, konnte die aromatische Verbindung Toluol in allen Wasserproben der SVP-Versuche, die in Kontakt mit dem PE-Xc-Rohren standen, in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden (Abbildung 23).

Die Migration wird bei allen vier Substanzen am stärksten durch die Stagnationszeit, gefolgt von der Wassertemperatur beeinflusst (Gleichung 39-42).

$$y(ETBE) = 0,27 + 0,13x_{WT} + 0,17x_{stag} + 0,06x_{WT}x_{stag} \quad (39)$$

$$y(TBA) = 15,81 + 5,09x_{WT} + 6,37x_{stag} + 3,78x_{ClO_2} + 2,71x_{WT}x_{stag} \quad (40)$$

$$y(Aceton) = 7,50 + 2,06x_{WT} + 4,35x_{stag} \quad (41)$$

$$y(Toluol) = 0,39 + 0,07x_{WT} + 0,14x_{stag} \quad (42)$$

Auffällig ist der signifikante Einfluss der eingesetzten Konzentration des Desinfektionsmittels bei der TBA-Bestimmung. Dies bestätigt bereits die angeführte Hypothese, dass ein

Oxidationsmittel wie zum Beispiel Chlordioxid im Wasser enthalten sein muss, um TBA nachzuweisen.

Toluol stammt wahrscheinlich als Lösungsmittel aus dem Klebstoff, der für die Verbindung zwischen den einzelnen Komponenten des Verbundrohres eingesetzt wurde.

Sämtliche Analysenergebnisse und die dazugehörige Messunsicherheit der nachgewiesenen organischen Substanzen in den Wasserproben im Kontakt mit dem Kunststoff PE-Xa sind in Anhang A5 zusammengefasst.

5.2.3 Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit (PE-RT)

Tabelle 29: Ausschnitt aus Tabelle 25.

	organische Substanzen						
	MTBE	ETBE	DTBP	TBA	Aceton	Toluol	2,4-DTBP
PE-RT	○	○	○	●	○	●	○ ^a

● nachgewiesen; ○ nicht nachgewiesen; ^a nur in Versuchen mit 40 °C Wassertemperatur nachgewiesen

Dieses zweite untersuchte Verbundrohr weist in Bezug auf die nachgewiesenen Migrationsprodukte und deren Verhalten Ähnlichkeiten mit dem Rohrmaterial (Kapitel 5.2.2) auf. Sowohl Toluol als auch TBA wurden nachgewiesen (Tabelle 29). Die Analysenergebnisse sind für TBA in Abbildung 24 und für Toluol in Abbildung 25 dargestellt.

In Abbildung 24 wird deutlich, dass die Konzentrationen von TBA höher sind, wenn das untersuchte Trinkwasser mehr Chlordioxid enthält. Im Vergleich zu den bestimmten Konzentrationen von TBA in den Wasserproben, die Kontakt mit dem PE-Xc Kunststoffmaterial und vor allem zum PE-Xa Material hatten, sind die Werte jedoch niedriger.

Im Gegensatz dazu, sind die Konzentrationen von Toluol in den Wasserproben mit Kontakt zu dem PE-RT Material um ca. eine Größenordnung höher (Abbildung 25), als jene aus dem PE-Xc Kunststoffmaterial (siehe Kapitel 5.2.2). Die zum Teil hohen Konzentrationen von Toluol aus den Material PE-RT (Abbildung 25) konnten im Rahmen der genormten Versuchsbedingungen ebenfalls nachgewiesen werden. (siehe Kapitel 5.1.1 Tabelle 24). Daraus folgt, dass trotz der niedrigeren Wassertemperatur (23 ± 2) °C diese Substanz dennoch aus dem Polymer in das Wasser diffundiert.

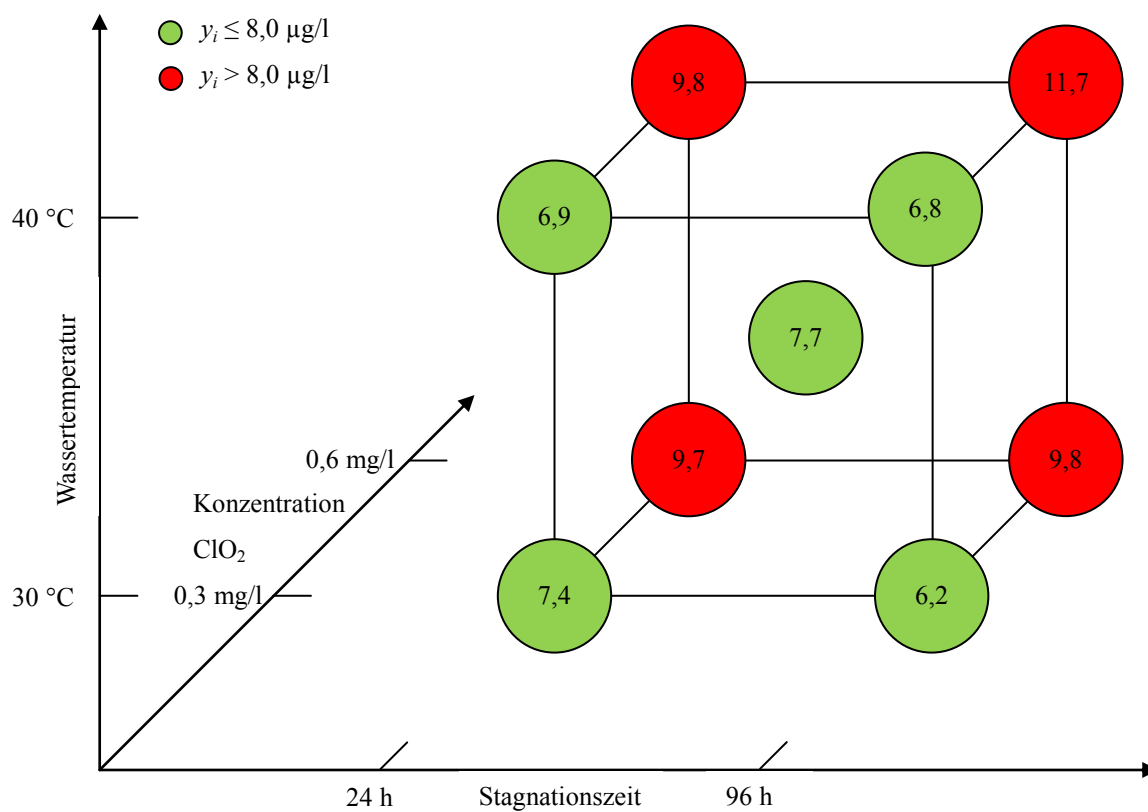


Abbildung 24: TBA-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

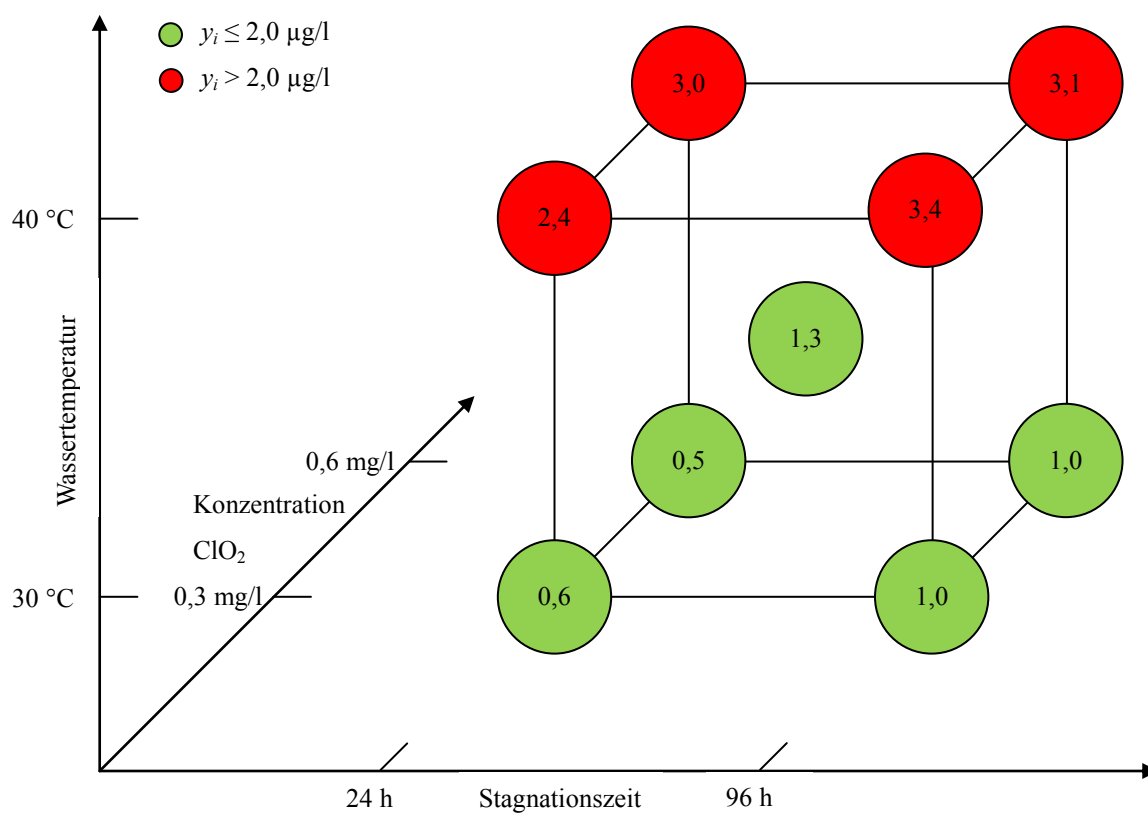


Abbildung 25: Toluol-Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in den Versuchspunkten sowie dem ZP.

Einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der TBA-Konzentration hat nur die eingestellte Konzentration des Desinfektionsmittels (Gleichung 43), was in der graphischen Darstellung erkennbar ist (Abbildung 24). Die Migration von Toluol aus dem Kunststoffmaterial in das Versuchswasser ist signifikant abhängig von der Wassertemperatur und der Stagnationszeit, wobei in diesem Fall der Einfluss der Temperatur wesentlich größer ist (Gleichung 44). Anhand von Abbildung 25 wird dieser Effekt besonders deutlich.

$$y(TBA) = 8,50 + 1,71x_{ClO_2} \quad (43)$$

$$y(Toluol) = 1,84 + 1,09x_{WT} + 0,26x_{stag} \quad (44)$$

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der TBA-Konzentrationen in den Wasserproben der PE-Xc-Rohre, muss diese Substanz aus den PE-RT-Rohren ebenfalls aus anderen organischen Verbindungen gebildet worden sein (siehe Kapitel 5.2.2). Jedoch ist der Einfluss des Desinfektionsmittels im Verhältnis wesentlich bei den PE-RT-Rohren ausgeprägter und unterliegt nicht noch zusätzlich dem Einfluss der anderen beiden Haupteffekte.

Zusätzlich wurde 2,4-DTBP bei allen Versuchen nachgewiesen, wenn eine Wassertemperatur von 40 °C gewählt wurde, jedoch nicht bei 30 °C. Ein solches Verhalten für diese Substanz wurde bislang noch nicht beobachtet. Weiterhin konnte die Verbindung 2-*tert.*-Butyl-1,4-benzochinon in wenigen Versuchspunkten in einem Konzentrationsbereich zwischen 150 ng/l bis 470 ng/l nachgewiesen werden. Die Verbindung ist womöglich ein Abbauprodukt eines zugesetzten Additivs [107] oder ein nachfolgendes Reaktionsprodukt mit dem Desinfektionsmittel Chlordioxid ausgehend von 2,4-DTBP und der Abspaltung einer *tert.*-Butyl-Gruppe [108].

Alle Analysenergebnisse und die dazugehörige Messunsicherheit der nachgewiesenen organischen Substanzen in den Wasserproben im Kontakt mit dem Kunststoff PE-RT sind in Anhang A6 zusammengefasst.

5.2.4 Polyethylene hoher Dichte (PE-HD)

Tabelle 30: Ausschnitt aus Tabelle 25.

	organische Substanzen						
	MTBE	ETBE	DTBP	TBA	Aceton	Toluol	2,4-DTBP
PE-100 H1	○	○	○	●	○	○	●
PE-100 H1	○	○	○	○ ^a	○	○	●

● nachgewiesen; ○ nicht nachgewiesen; ^a nur in Versuchen mit 40 °C Wassertemperatur nachgewiesen

Im direkten Vergleich sind die beiden untersuchten PE-100-Rohre zwei verschiedener Hersteller (H1 bzw. H2) in Bezug auf die Anzahl der bestimmten Substanzen (siehe Tabelle 30) ähnlich. Jedoch wurde die Substanz TBA nur in Wasserproben, die mit dem PE-100-Rohr von Hersteller 2 (PE-100 H2) bei einer Wassertemperatur von 40 °C in Kontakt standen, nachgewiesen. Die Analysenergebnisse sind in den Abbildungen 26-28 dargestellt.

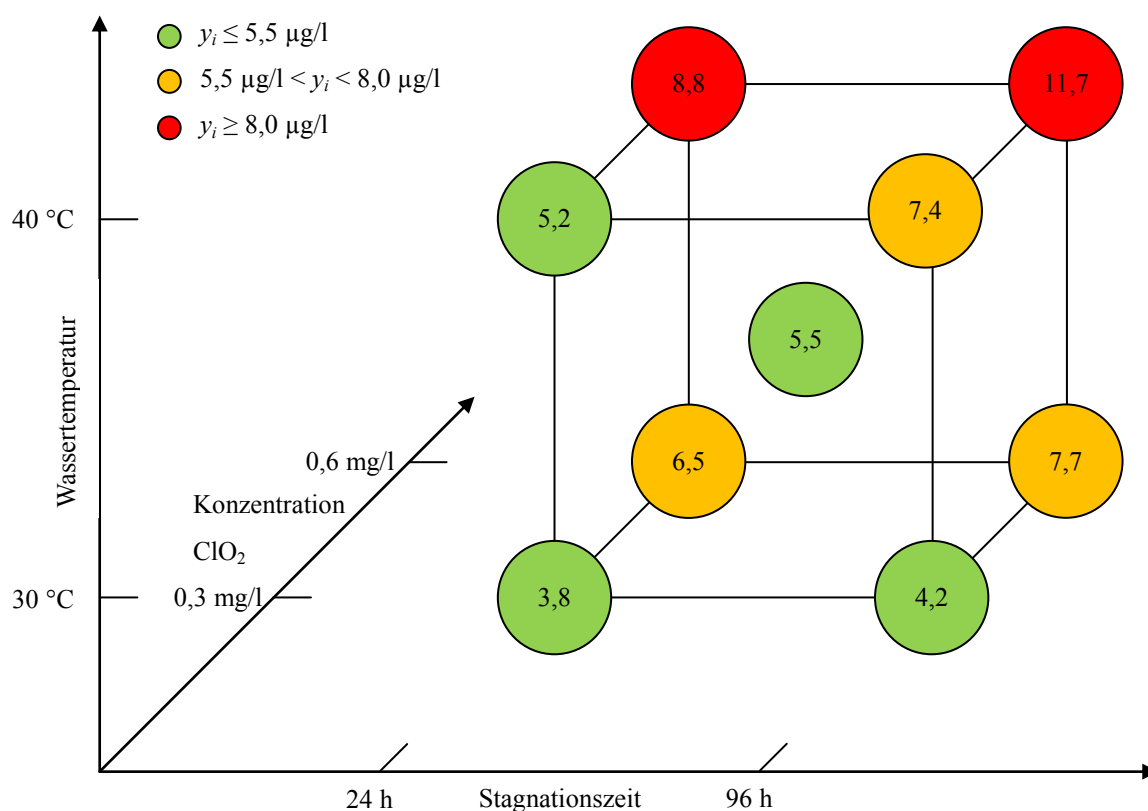


Abbildung 26: Gemessene TBA-Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ in den Wasserproben in Kontakt mit dem Material PE-100 H1.

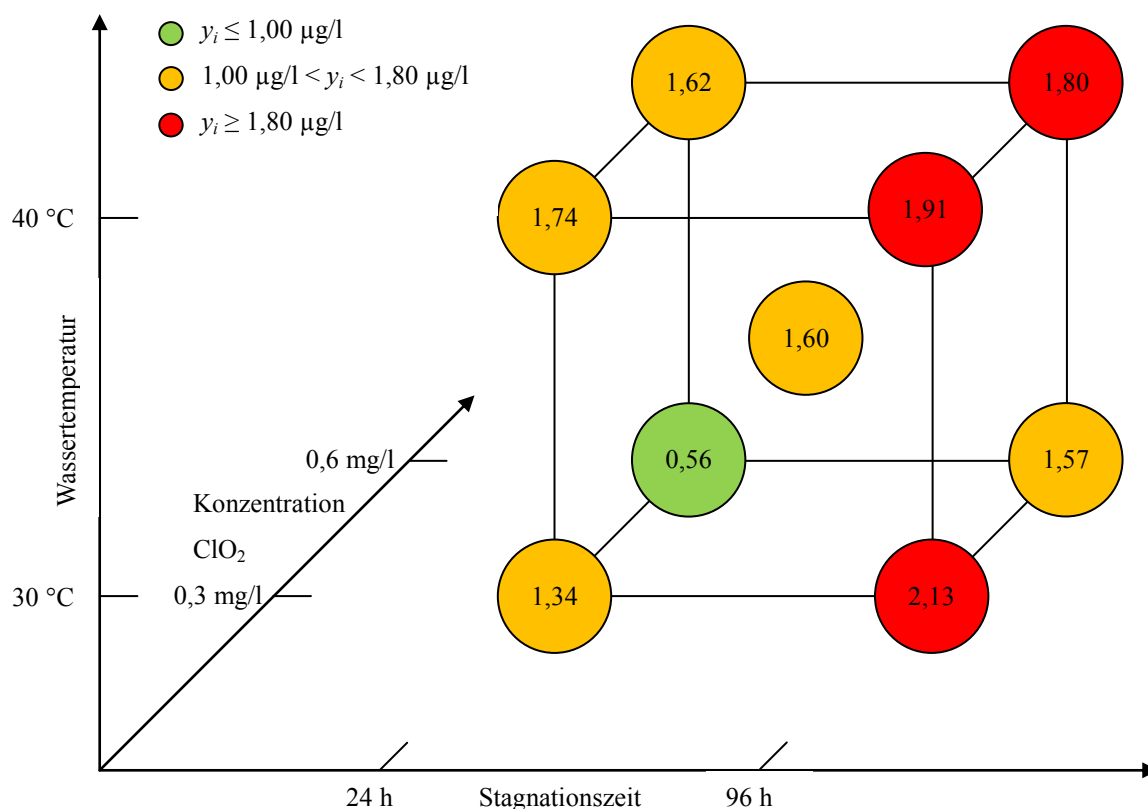


Abbildung 27: Gemessene Konzentrationen von 2,4-DTBP in $\mu\text{g/l}$ in den Wasserproben in Kontakt mit dem Material PE-100 H1.

Die ermittelten TBA-Konzentrationen (Abbildung 26) aus den Wasserproben, die in Kontakt mit PE-100 H1 standen, wurden am stärksten von der Konzentration des Desinfektionsmittels beeinflusst (Gleichung 45). Weiterhin waren aber auch der Effekt der Wassertemperatur und der Stagnationszeit signifikant. Quelle für die Bildung von TBA stellen, wie schon in Kapitel 5.2.2 beschrieben, Additive und deren Reaktion mit Chlordioxid dar.

Die Konzentration der Verbindung 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP) wird ausschließlich von dem Haupteffekt Stagnationszeit signifikant beeinflusst (PE-100 H1), währenddessen bei dem anderen Rohr (PE-100 H2) alle drei Haupteffekte eine Rolle spielen (Gleichung 46 und 47). Das negative Vorzeichen für die Einflussgröße des Desinfektionsmittels bedeutet, dass beim Übergang von der niedrigen zur hohen Faktorstufe die Konzentration von 2,4-DTBP abnimmt. Aus dem Absolutglied der beiden Regressionsgleichungen ist weiterhin ersichtlich, dass die bestimmten Konzentrationen aus den Wasserproben der beiden geprüften Rohre weit auseinander liegen.

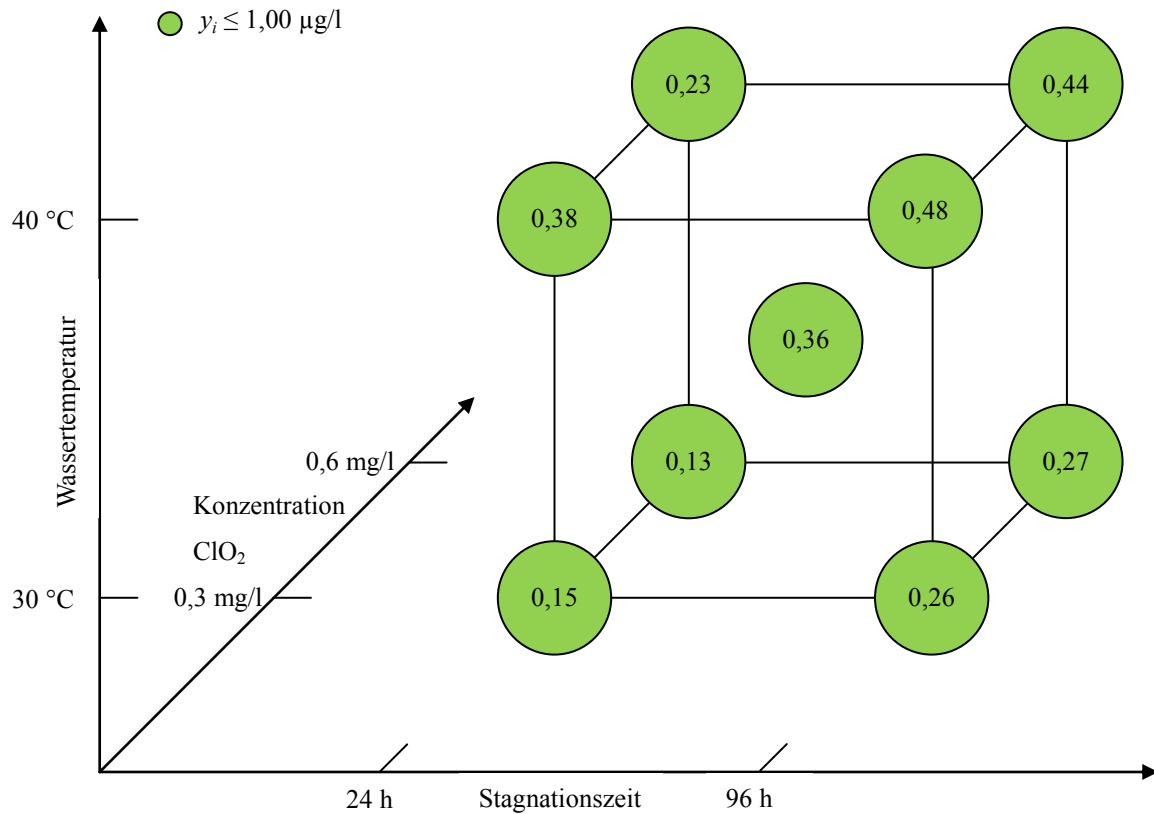


Abbildung 28: Gemessene Konzentrationen von 2,4-DTBP in $\mu\text{g/l}$ in den Wasserproben in Kontakt mit dem Material PE-100 H2.

$$y(TBA_{PE-100 H1}) = 6,90 + 1,35x_{WT} + 0,84x_{Stag} + 1,76x_{ClO_2} \quad (45)$$

$$y(2,4 - DTBP_{PE-100 H1}) = 1,58 + 0,27x_{Stag} \quad (46)$$

$$y(2,4 - DTBP_{PE-100 H2}) = 0,29 + 0,09x_{WT} + 0,07x_{Stag} - 0,03x_{ClO_2} \quad (47)$$

Der derzeit gültige gesundheitliche Orientierungswert (GOW) für die Substanz 2,4-DTBP von $3 \mu\text{g/l}$ wurde in keiner der untersuchten Wasserproben überschritten [109]. Die Konzentrationen von 2,4-DTBP sind sehr ähnlich zu den Analysenwerten, die nach der KTW-Prüfung in den entsprechenden Wasserproben nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 5.1.1 Abbildung 15).

In wenigen Proben von beiden PE-100-Rohren wurde auch die Verbindung 2-*tert.*-Butyl-1,4-benzochinon nachgewiesen. Auffällig dabei ist, dass die Substanz bis auf eine Ausnahme nur in den Proben detektiert wurde, die für 24 Stunden, 30°C Wassertemperatur und variabler Konzentration des Desinfektionsmittels in Kontakt mit dem Kunststoff

standen. In den Tabellen 31 und 32 sind jeweils die Doppelbestimmungen aufgelistet. Die Verbindung reagiert weiter [107] und konnte deshalb nur während dieser eingestellten Versuchsbedingungen ermittelt werden. Die signifikant höheren Konzentrationen lagen vor, wenn die Konzentration von Chlordioxid auf der oberen Stufe ausgewählt wurde. Des Weiteren spielt der pH-Wert als konstante Einflussgröße auch eine wichtige Rolle. Rodil et al. [107] zeigten, dass bei hohem pH-Wert (8,3) die Halbwertszeiten der Vorstufe und der Verbindung 2-*tert.*-Butyl-1,4-benzochinon signifikant abnehmen und somit die Reaktionskinetik beschleunigt ist.

Tabelle 31: Nachgewiesene Konzentrationen von 2-*tert.*-Butyl-1,4-benzochinon in Wasserproben in Kontakt mit PE-100 H1-Rohren.

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon in µg/l	2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon in µg/l
5	30	24	0,60	1,59	1,96
6	40	24	0,60	0,24	0,25

Tabelle 32: Nachgewiesene Konzentrationen von 2-*tert.*-Butyl-1,4-benzochinon in Wasserproben im Kontakt mit PE-100 H2-Rohren.

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon in µg/l	2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-benzochinon in µg/l
1	30	24	0,30	0,27	0,29
5	30	24	0,60	0,59	0,58

In diesem Unterkapitel wurde anhand des Nachweises von organischen Substanzen und der ermittelten Konzentrationen deutlich, dass es zum Teil große Unterschiede zwischen gleichen Materialien (PE-100) verschiedener Hersteller gibt.

Alle Analysenergebnisse und die dazugehörige Messunsicherheit der nachgewiesenen organischen Substanzen in den Wasserproben im Kontakt mit den beiden Kunststoffrohren aus dem Material PE-100 sind in Anhang A7 zusammengefasst.

5.2.5 Gesamtvergleich aller Materialien in Bezug auf den Summenparameter TOC

Die bestimmten TOC-Konzentrationen in den Wasserproben aus den einzelnen Versuchen sind in den Abbildungen 29-33 für jedes Material dargestellt.

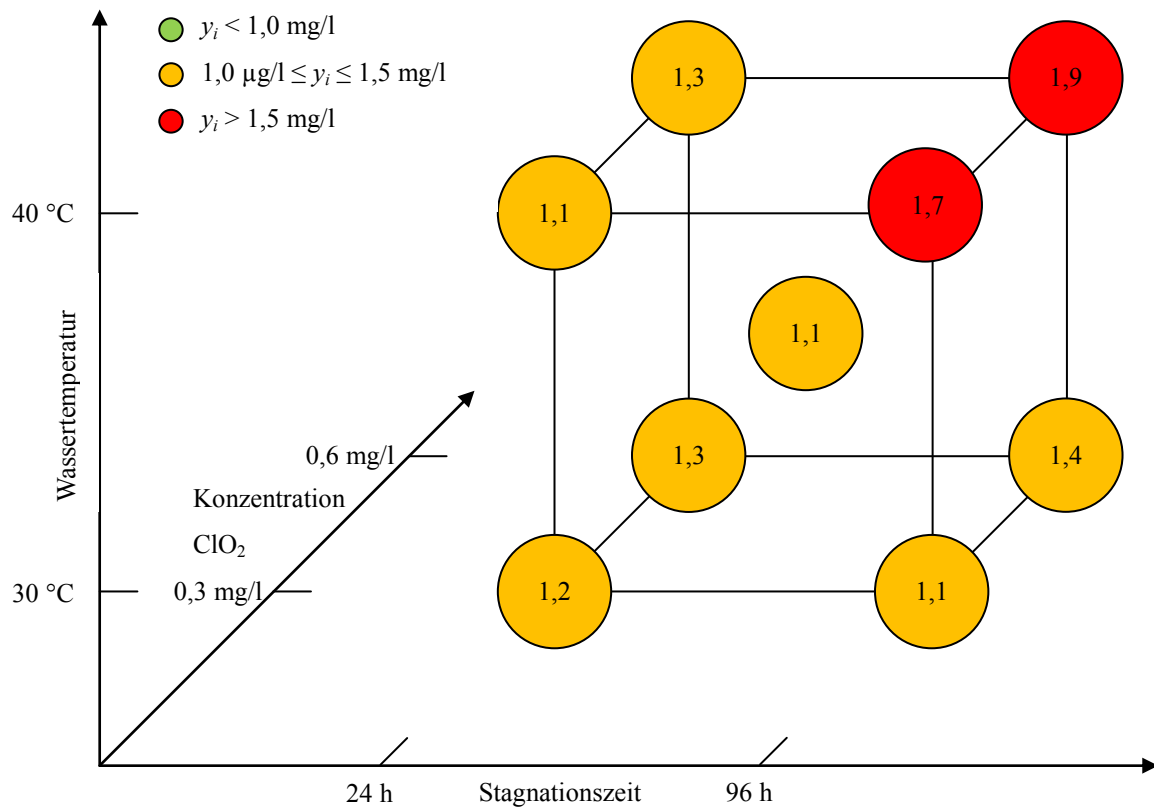


Abbildung 29: TOC-Konzentration in µg/l in den Versuchspunkten und dem ZP (PE-Xa).

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Abgabe von organischen Substanzen, quantifiziert als TOC, aus den verschiedenen Kunststoffrohren in das Trinkwasser unterschiedlich ist. Der Mittelwert der TOC-Konzentration aus den Versuchspunkten des untersuchten PE-Xa-Materials beträgt 1,4 mg/l und ist damit höher als bei dem PE-Xc- (0,81 mg/l), PE-RT- (0,93 mg/l) und PE-100 H2-Kunststoffrohren (0,95 mg/l). Lediglich aus dem PE-100 H1-Material wurde in den Wasserproben eine noch höhere mittlere TOC-Konzentration von 1,96 mg/l gemessen.

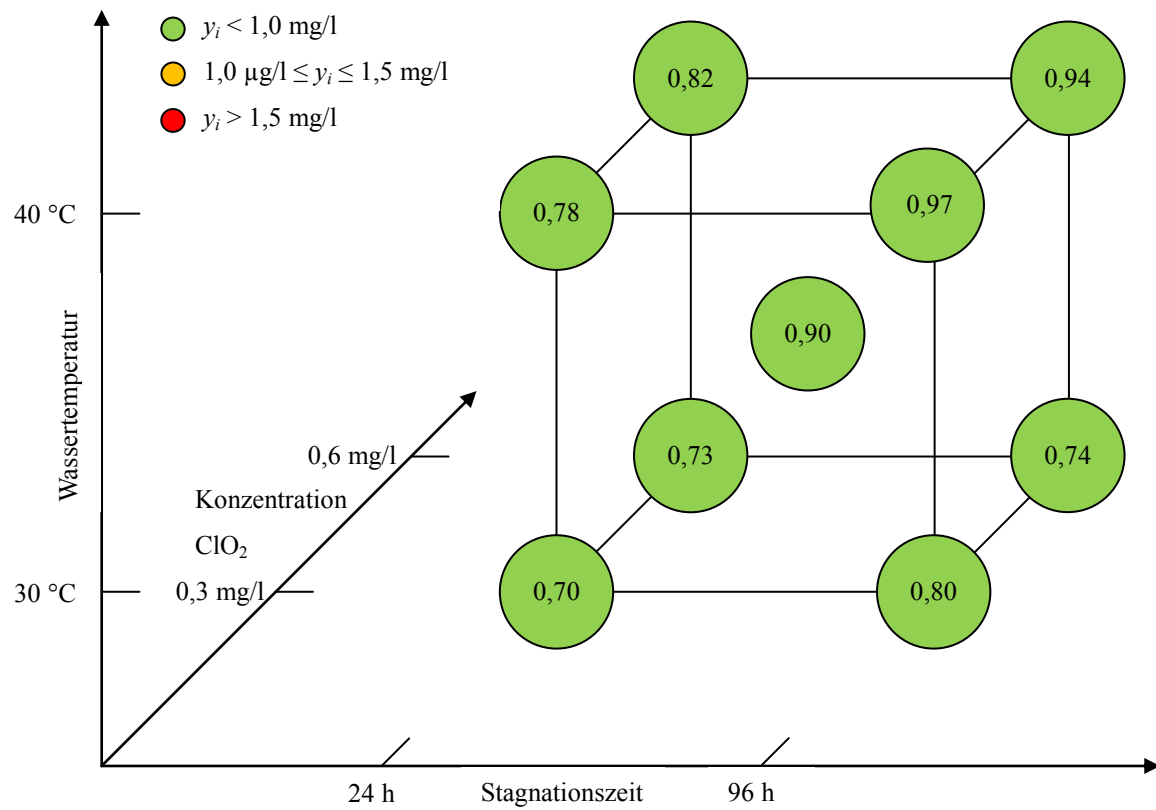


Abbildung 30: TOC-Konzentration in µg/l in den Versuchspunkten und dem ZP (PE-Xc).

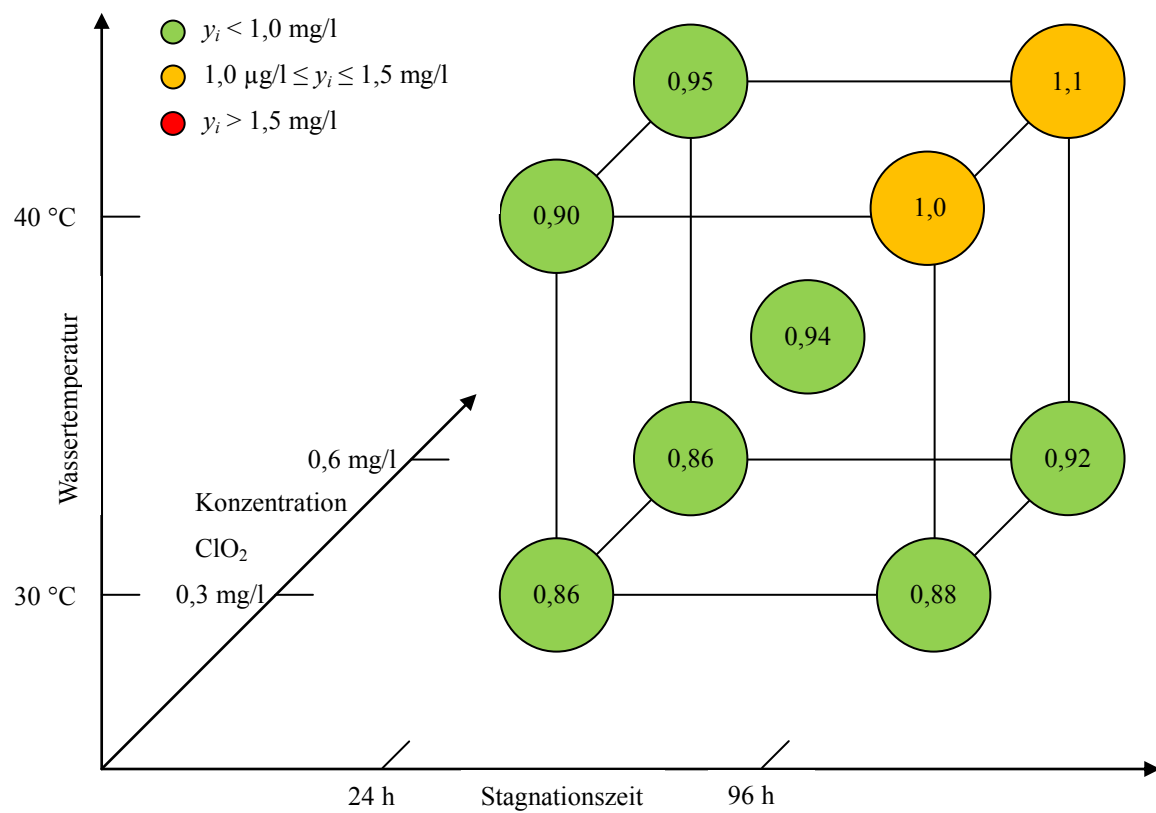


Abbildung 31: TOC-Konzentration in µg/l in den Versuchspunkten und dem ZP (PE-RT).

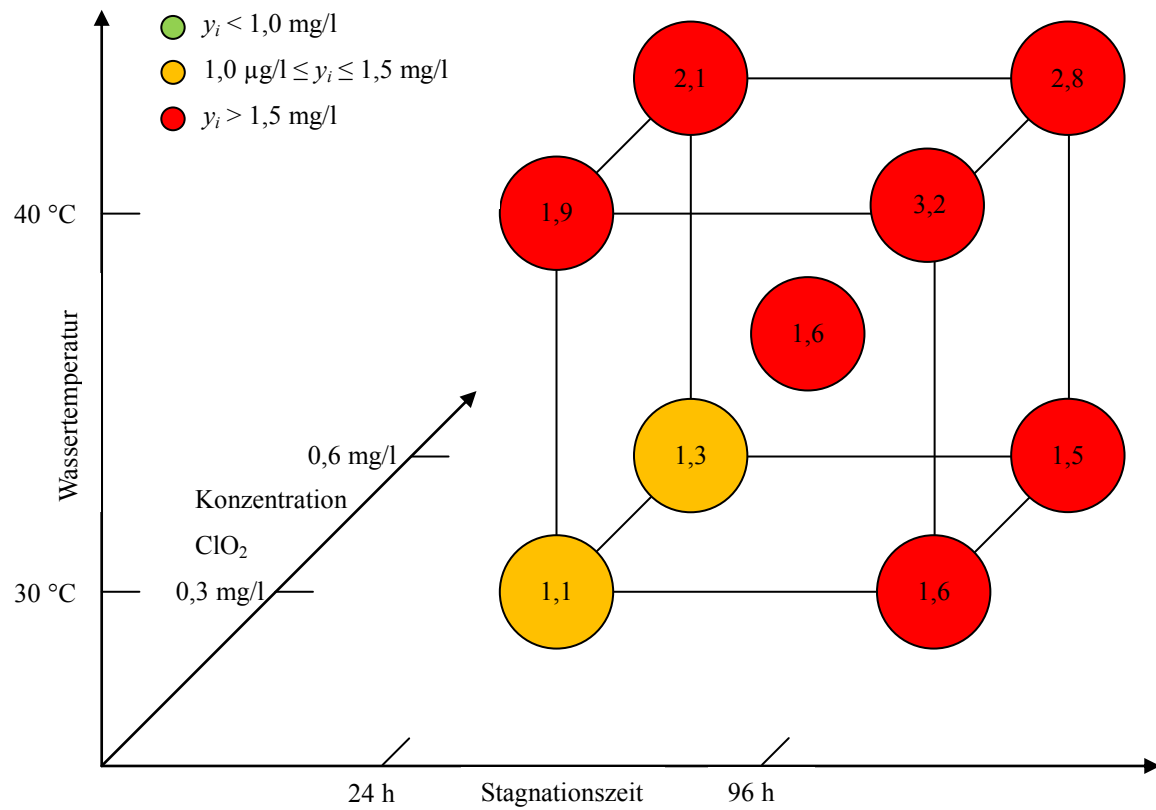


Abbildung 32: TOC-Konzentration in µg/l in den neun Versuchspunkten (PE-100 H1).

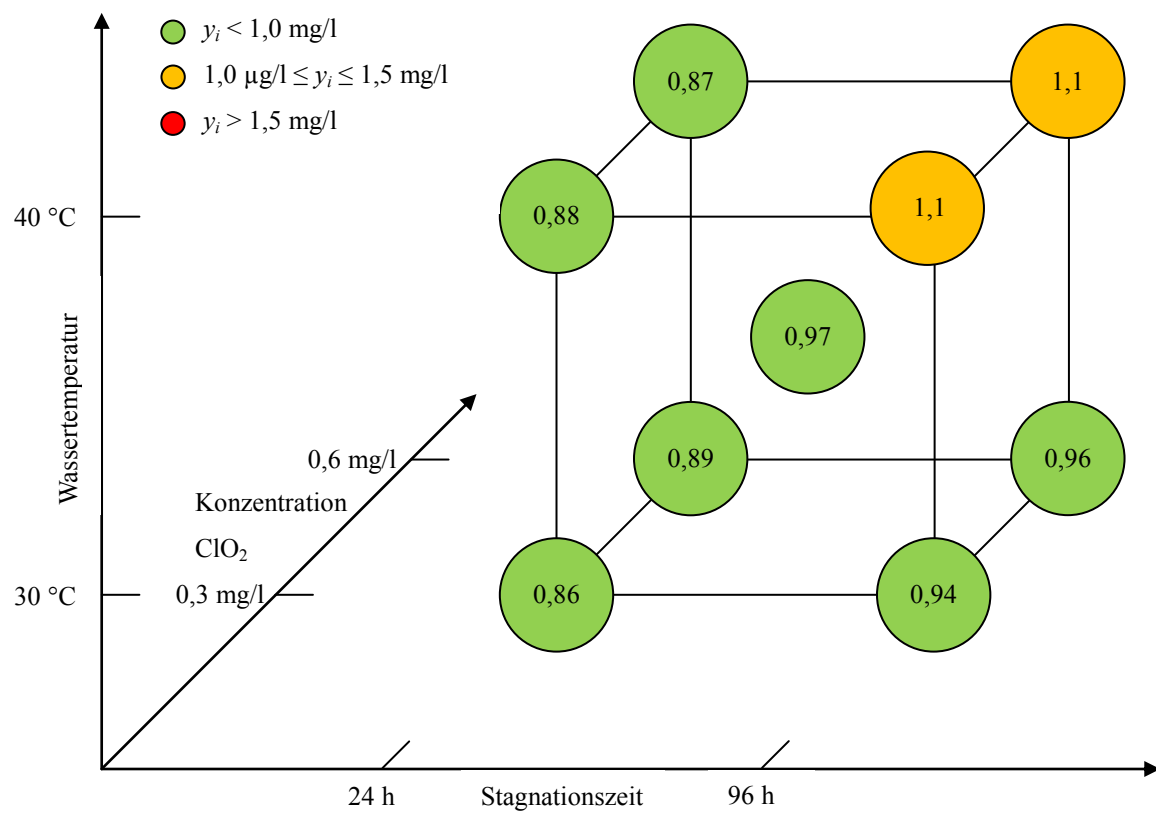


Abbildung 33: TOC-Konzentration in µg/l in den neun Versuchspunkten (PE-100 H2).

Die Anzahl der signifikanten Einflussgrößen und deren Bedeutung für die Antwortgröße sind, wie schon bei den Einzelstoffen, auch für die Bestimmung des TOC-Wertes von Material zu Material sehr unterschiedlich. Die angegebenen Regressionsgleichungen sind ohne Abzug des dazugehörigen Blindwertes berechnet worden (Gleichung 48-52).

$$y(TOC_{PE-Xa}) = 1,35 + 0,11x_{WT} + 0,15x_{Stag} + 0,14x_{WT}x_{Stag} + 0,09x_{ClO_2} \quad (48)$$

$$y(TOC_{PE-Xc}) = 0,81 + 0,07x_{WT} + 0,05x_{Stag} \quad (49)$$

$$y(TOC_{PE-RT}) = 0,93 + 0,05x_{Stag} \quad (50)$$

$$y(TOC_{PE-100 H1}) = 1,92 + 0,56x_{WT} + 0,36x_{Stag} + 0,17x_{WT}x_{Stag} \quad (51)$$

$$y(TOC_{PE-100 H2}) = 0,95 \quad (52)$$

Die TOC-Abgabe aus dem PE-Xa-Rohr in das Versuchswasser wird von allen Einflussgrößen signifikant beeinflusst. Hinzu kommt noch ein bedeutender 2-Faktor-Wechselwirkungseffekt zwischen der Wassertemperatur und der Stagnationszeit. Im Gegensatz dazu wird die Antwortgröße am Beispiel des PE-100 H2 von keinem untersuchten Faktor oder im Fall des PE-RT-Rohres nur von einem Haupteffekt signifikant beeinflusst. Die TOC-Abgabe aus den Materialien PE-Xc sowie PE-100 H1 in das Versuchswasser wird hingegen von der Wassertemperatur und der Stagnationszeit entscheidend beeinflusst. Diese aufgedeckten Unterschiede sind bis dato nicht wissenschaftlich untersucht und nachgewiesen worden.

Für eine sinnvolle Betrachtung der Ergebnisse sind die Analysenergebnisse beispielhaft von Versuchs-Nr. 8 (alle Faktoren auf der oberen Stufe ausgeführt) und die dazugehörigen Blindwertmessungen in Tabelle 33 zusammengetragen.

Tabelle 33: Vergleich der gemessenen TOC-Konzentrationen aus Versuch-Nr. 8 nach Abzug des Blindwertes.

TOC in mg/l	Kunststoffmaterial				
	PE-Xa	PE-Xc	PE-RT	PE-100 H1	PE-100 H2
Versuchs-Nr.8	1,9 ± 0,1	0,94 ± 0,07	1,1 ± 0,1	2,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Blindwert	0,94 ± 0,08	0,60 ± 0,07	0,90 ± 0,06	0,88 ± 0,09	1,1 ± 0,1
Differenz	1,0 ± 0,1	0,34 ± 0,07	0,20 ± 0,10	1,92 ± 0,09	0,10 ± 0,10

Die blindwertbereinigten Werte (Tabelle 33) sind, bis auf die TOC-Konzentrationen aus Wasserproben, die in Kontakt mit dem PE-Xa-Rohr und dem PE-100 H1-Rohr standen, in einem sehr niedrigen Bereich. Teilweise liegen die Werte nur knapp über der BG, obwohl die jeweils oberen Faktorstufen für jede Einflussgröße in diesen Versuch ausgewählt wurden. In Fall der untersuchten PE-100 H2 Rohre stimmen diese Aussagen überein, da die TOC-Abgabe unabhängig von den gewählten Einflussgrößen ist. Der mit Hilfe der Einzelstoffanalyse aufgeklärte TOC-Anteil entspricht im Vergleich zu dem gemessenen TOC-Wert nur weniger als 50 % bzw. in den meisten Fällen weniger als 10 % (Tabelle 34). Dies deutet darauf hin, dass weitere unbekannte Substanzen bzw. Stoffgemische aus dem Kunststoff in das Versuchswasser übergehen. Einzige Ausnahme bildet hierbei der prozentuale Anteil des mittels weniger Analyten nachgewiesenen TOC aus den PE-Xa-Rohren. Verantwortlich ist dafür hauptsächlich die hohe Konzentration von *tert.*-Butanol.

Tabelle 34: Vergleich der TOC-Bilanz aller untersuchten Materialien am Beispiel von Versuchs-Nr.8.

Kunststoffmaterial	TOC nach Blindwertabzug in µg/l	Summe TOC aus Einzelstoffanalyse in µg/l	aufgeklärter TOC in %
PE-Xa	960	382	40
PE-Xc	380	36	9
PE-RT	200	12	6
PE-100 H1	1820	53	3
PE-100 H2	200	5	3

Alle Analysenergebnisse dieses Summenparameters und die dazugehörige Messunsicherheit sind in Anhang A8 zusammengefasst.

5.2.6 Bewertung der organoleptischen Parameter

In jedem Versuch ist der Geruchsschwellenwert (TON) sowohl quantitativ als auch qualitativ erfasst wurden. Die Ermittlung des Geschmacksschwellenwertes (TFN) erfolgte ausschließlich qualitativ (Tabelle 35). Beide Parameter sind wichtige Indikatoren zur ersten Beurteilung einer Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers zum Beispiel durch materialbürtige Kontaminanten eines Kunststoffrohres.

Tabelle 35: Überblick über die organoleptischen Befunde.

Rohrmaterial	organoleptische Parameter		
	TON	Geruch (qualitativ)	Geschmack (qualitativ)
PE-Xa	< 1	○	●
PE-Xc	≥ 1	●	●
PE-RT	< 1	○	○
PE-100 H1	≥ 1	●	●
PE-100 H2	< 1	○	○

● vorhanden bzw. nachgewiesen; ○ kein Befund

Die Ethersubstanzen ETBE und MTBE werden als mögliche Kontaminanten für eine Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers angesehen [91]. Die experimentell ermittelten stoffspezifischen Geruchsschwellenwerte liegen zum Teil bei wenigen µg/l [101], schwanken jedoch auch zwischen den verschiedenen Studien [110–112]. So werden für MTBE Schwellenwerte für die olfaktorische Wahrnehmung zwischen 7 und 180 µg/l angegeben. Für ETBE zwischen 13 und 25 µg/l. Die Geschmacksschwellenwerte liegen zwischen 9 und 48 µg/l (MTBE) bzw. 2 und 47 µg/l (ETBE) nahe beieinander. Die Bewertung einer Geruchsbeeinträchtigung durch die Verbindungen ETBE und MTBE scheint durch die Prüfung einer möglichen Korrelation zwischen den nachgewiesenen Konzentrationen und dem TON sinnvoll. ETBE oder MTBE wurden in den Wasserproben, die mit den vernetzten Polymermaterialien in Kontakt standen, nachgewiesen (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.2.2).

In Tabelle 36 sind die ermittelten MTBE-Konzentrationen dem TON für jeden Versuch am Beispiel des peroxidisch-vernetzten Polyethylens (PE-Xa) gegenübergestellt.

Tabelle 36: Vergleich der gemessenen MTBE-Konzentrationen mit den organoleptischen Parametern am Beispiel von PE-Xa-Rohren.

Versuchsnummer	MTBE in $\mu\text{g/l}$	TON	Geruch qualitativ	Geschmack qualitativ
1	$1,2 \pm 0,7$	< 1	kein Befund	kein Befund
2	$2,1 \pm 0,7$	< 1	kein Befund	kein Befund
3	$1,3 \pm 0,7$	< 1	kein Befund	kein Befund
4	$10,8 \pm 0,6$	< 1	kein Befund	schwach süßlich
5	$1,2 \pm 0,7$	< 1	kein Befund	kein Befund
6	$2,9 \pm 0,7$	1	schwach aromatisch	kein Befund
7	$5,0 \pm 0,6$	< 1	kein Befund	kein Befund
8	$8,9 \pm 0,6$	< 1	kein Befund	schwach süßlich

Auffällig sind die zwei geschmacklichen Befunde und die dazugehörigen höchsten bestimmten Konzentrationen an MTBE in den Versuchen 4 und 8. Eine Geruchsbeeinträchtigung konnte dagegen nur in einer einzelnen Probe nachgewiesen werden. Young et al. [110] beschreibt den Geschmack von MTBE im Wasser jedoch als bitter und den Geruch als süßlich und nach Vanille riechend. Die Konzentrationen von $10,8 \mu\text{g/l}$ und $8,9 \mu\text{g/l}$ liegen im untersten Bereich der in der Literatur beschriebenen Geschmacksschwellenwerte. Insgesamt lässt sich aus diesen Daten ableiten, dass ein Zusammenhang zwischen der Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers und dem quantitativen Nachweis von MTBE in den Wasserproben besteht.

In Abbildung 34 sind die TON-Werte der Wasserproben dargestellt, die mit dem physikalisch-vernetzten Polyethylenrohren in Kontakt standen. Keiner der drei Faktoren hat mit einer statistischen Sicherheit von $P = 99 \%$ einen signifikanten Einfluss auf den TON-Wert. Wird hingegen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% gewählt, ist der Effekt der Wassertemperatur signifikant. Die ermittelten ETBE-Konzentrationen lagen bei allen Versuchen unter $1 \mu\text{g/l}$ (siehe Kapitel 5.2.2 Abbildung 20). MTBE wurde nicht nachgewiesen. Trotzdem ergeben sich hohe TON-Werte durch einen starken (40°C Wassertemperatur) bzw. schwachen (30°C Wassertemperatur) aromatischen Geruch. Eine Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Vor allem,

wenn das Versuchswasser für 96 Stunden bei einer Wassertemperatur von 40 °C in Kontakt mit dem Rohrmaterial stand, wurde ein starker süßlicher Geschmack wahrgenommen. In allen anderen Experimenten konnte ebenso ein leicht süßlicher Geschmack des Wassers festgestellt werden. Daraus folgt, dass andere organische Substanzen oder auch Substanzgemische für die organoleptischen Beeinträchtigungen verantwortlich sein müssen.

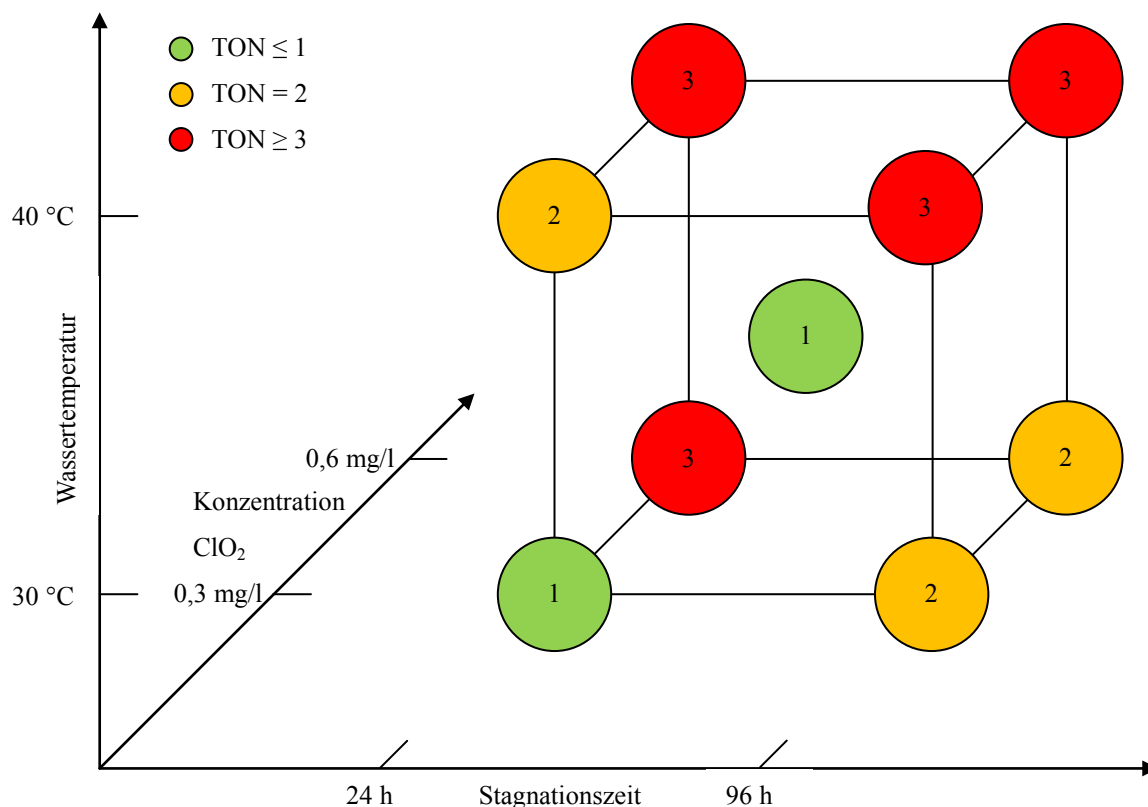


Abbildung 34: Ermittelter TON aus den Wasserproben im Kontakt mit PE-Xc-Rohren.

Aus den PE-100 H2 und PE-RT- Rohren ergab sich weder ein TON größer gleich 1, noch konnte qualitativ ein Geruch oder Geschmack des Versuchswassers festgestellt werden. Im Vergleich dazu wurde bei den anderen PE-100 H1 Rohren in allen Versuchen der SVP ein leicht süßlicher Geschmack der Wasserproben festgestellt. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits aus den Untersuchungen nach der KTW-Leitlinie gewonnenen Information (siehe Kapitel 5.1.1). Weiterhin konnte ein schwach aromatischer Geruch wahrgenommen werden, wenn das Wasser bei einer Temperatur von 40 °C Kontakt mit dem Material (PE-100 H1) hatte. Auch diese Unterschiede in den Ergebnissen der organoleptischen Parameter verdeutlichen, dass die Qualität von Rohren des offenbar selben Materials (PE-100), herstellerabhängig ist.

Die Rohrleitungsmaterialien unterscheiden sich sowohl in der Anzahl der nachgewiesenen Migrationsprodukte, als auch in den jeweiligen Konzentrationen. Die Stagnationszeit des Wassers und die Temperatur während des Kontaktes zwischen Kunststoffmaterial und dem gewählten Versuchswasser sind bei dem überwiegenden Teil der Verbindungen (MTBE, ETBE, DTBP, Aceton, Toluol, 2,4-DTBP) die entscheidenden Faktoren, die das Migrationsverhalten beeinflussen. Eine Ausnahme stellt der Alkohol TBA dar.

Die Migration von TBA aus den Kunststoffmaterialien (PE-Xc, PE-RT, PE-100) wurde vor allem durch die Konzentration des Desinfektionsmittels Chlordioxid im Versuchswasser beeinflusst. Wohingegen der Einfluss dieses Faktors bei dem PE-Xa-Material auf die Migration dieser Verbindung nicht signifikant ist. Diese Unterschiede sind auf die Struktur der Polymere und die spezifischen Herstellungsprozesse zurückzuführen. Die Konzentrationen der bestimmten Einzelstoffe liegen im Allgemeinen höher als bei den Versuchen nach der KTW-Leitlinie. Eine Ausnahme bildet die Verbindung 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP), deren Analysenwerte vergleichbar sind.

Auftretende Geschmacksbeeinträchtigungen werden im Fall des untersuchten PE-Xa-Materials wahrscheinlich durch hohe Konzentrationen des Ethers MTBE verursacht. Der Nachweis von ETBE steht hingegen in keinem Zusammenhang zu ermittelten qualitativen Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen in den Wasserproben, die mit dem PE-Xc-Material in Kontakt standen.

5.3 Resultate der Screening-Analyse mittels GC-MS

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus der GC-MS Screening-Analyse dargestellt und bewertet. In Tabelle 37 sind die einzelnen Befunde aufgelistet.

Tabelle 37: Halbquantitativ nachgewiesene Verbindungen aus den Wasserproben
(Bezeichnung nach Tabelle 38)

Rohrmaterial	organische Substanzen				
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr.5
PE-Xa	○	○	○	○	○
PE-Xc	○	○	●	○	○
PE-RT	○	○	●	○	○
PE-100 H1	○	○	●	●	○
PE-100 H2	○	○	○	○	○

● halbquantitativ in allen SVP-Versuchen nachgewiesen

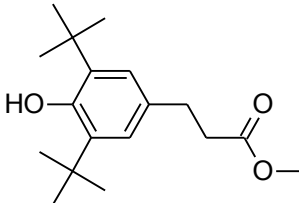
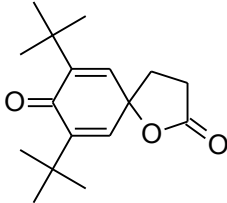
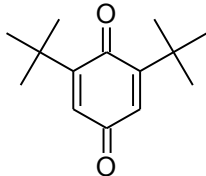
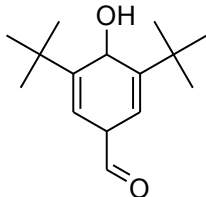
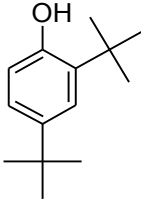
○ in einzelnen Wasserproben nach SVP-Versuchen und/ oder nach der KTW-Prüfung nachgewiesen

○ nicht nachgewiesen

Aus jeder einzelnen Wasserprobe, die jeweils unter den Bedingungen der SVP hergestellt wurde und den Wasserproben der 3. Migrationsphase aus der KTW-Prüfung, erfolgte eine GC-MS Screening-Analyse. Mit diesem Analysenprinzip wurden hauptsächlich Substanzen detektiert, die bereits in der Literatur [91, 108] beschrieben sind (Tabelle 38). Der Nachweis von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP) erfolgte ebenfalls, sodass die ermittelten Werte mit denen aus der Einzelstoffanalyse einem Vergleich unterzogen wurden. Die durch die Screening-Analyse bestimmten Konzentrationen von 2,4-DTBP sind ausnahmslos niedriger, als die Analysenwerte in der Einzelstoffanalytik. Grund dafür ist die vergleichsweise geringe Empfindlichkeit im SCAN-Modus gegenüber der verwendeten MRM-Methode in der Einzelstoffanalyse.

Die in Tabelle 38 aufgeführten Substanzen sind Abbau- bzw. Transformationsprodukte oder Verunreinigungen von verschiedenen Additiven. Eingesetzt werden zum Beispiel die unter den Handelsnamen bekannten Additive Irganox 1010®, Irganox 1076® oder Irgafos 168® [108, 113]. Die Strukturformeln sind in Anhang A10 dargestellt.

Tabelle 38: Strukturformeln der nachgewiesenen Verbindungen aus den Wasserproben.

Strukturformel	detektierte Substanz	CAS-Nummer	Nr.
	Methyl-3-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	6386-28-5	1
	7,9-Di- <i>tert.</i> -butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	82304-66-3	2
	2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,4-benzochinon	719-22-2	3
	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd	1620-98-0	4
	2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol	96-76-4	5

Eine Bewertung dieser Substanzen (Tabelle 37) hinsichtlich der toxikologischen Relevanz wird in Kapitel 5.5 mit Hilfe des TTC-Konzeptes vorgenommen.

Aus den peroxidisch-vernetzten Polyethylenrohren (PE-Xa) konnten keine Abbau- oder Transformationsprodukte von zugesetzten Additiven im Rahmen der Versuchsbedingungen der SVP und dieser analytischen Methode nachgewiesen werden. Lediglich in der durchgeführten KTW-Prüfung erfolgte der Nachweis von 7,9-Di-*tert.*-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion (Nr.2; Tabelle 38) mit einer Konzentration von maximal 0,5 µg/l.

In jeder Wasserprobe, die nach den einzelnen SVP-Bedingungen mit dem PE-Xc- und PE-RT-Rohren in Kontakt stand, wurde die Substanz 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon nachgewiesen (Abbildung 35 und 36).

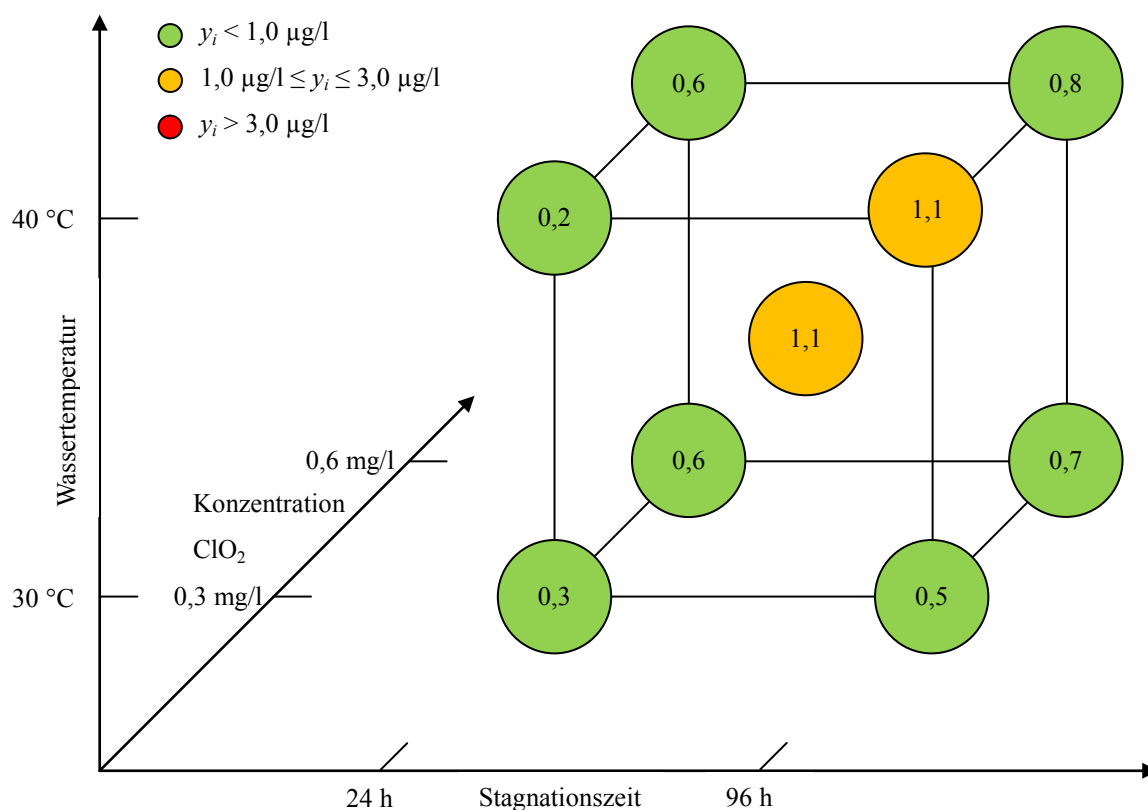


Abbildung 35: Konzentration von 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon in µg/l in den neun SVP-Versuchen (PE-Xc).

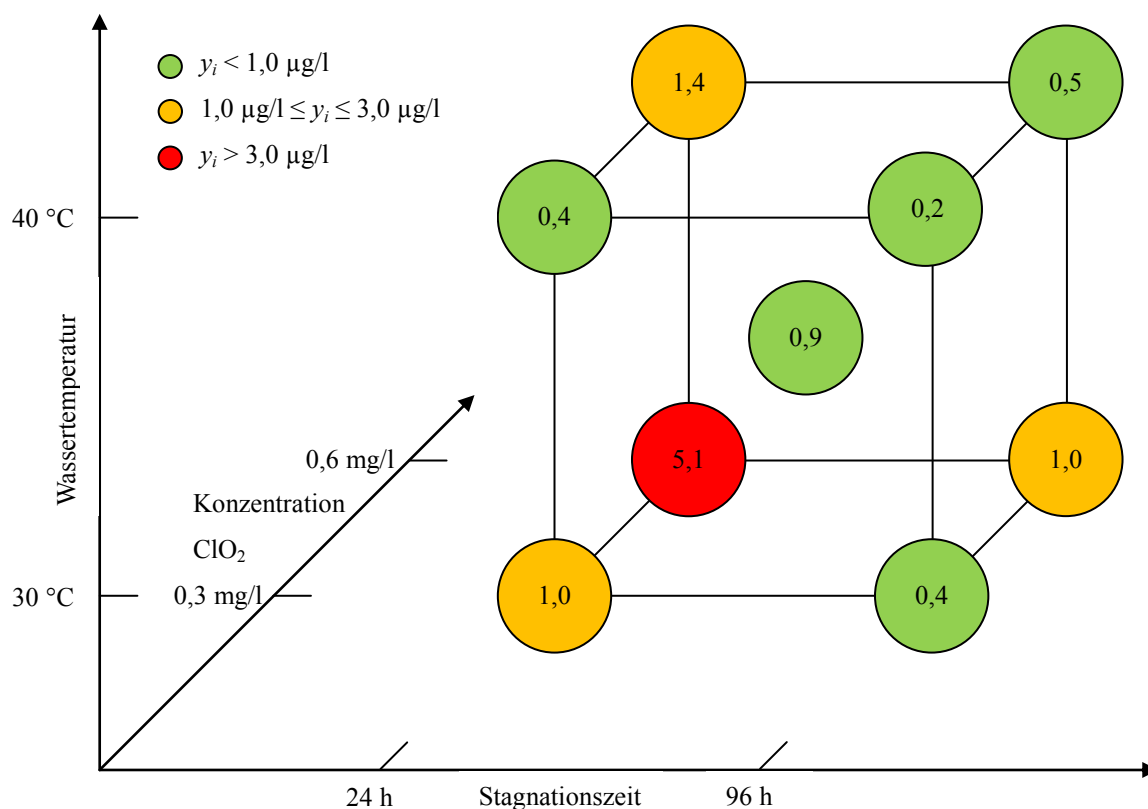


Abbildung 36: Konzentration von 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon in µg/l in den neun SVP-Versuchen (PE-RT).

Die Konzentrationen von 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon sind generell höher in den Wasserproben, die mit Chlordioxid versetzt waren (SVP-Versuche), als bei der KTW-Prüfung mit Reinstwasser ohne Desinfektionsmittel ($< 0,1 \mu\text{g/l}$). Daraus folgt, dass das Desinfektionsmittel in diesem Beispiel als Oxidationsmittel wirkt. Ausgangsprodukt für die Oxidation stellt entweder die Verbindung 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol (BHT) oder Irganox 1010® mit der Zwischenstufe 3-(3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)propansäure dar [108, 114].

Mit Hilfe der Screening-Analyse zeigte sich, dass aus dem Material PE-100 H1 die meisten bekannten Substanzen diffundieren und gegebenenfalls weiterreagieren (Tabelle 37). In den folgenden zwei Abbildungen sind die Analysenergebnisse von 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon (Abbildung 37) und 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (Abbildung 38) dargestellt.

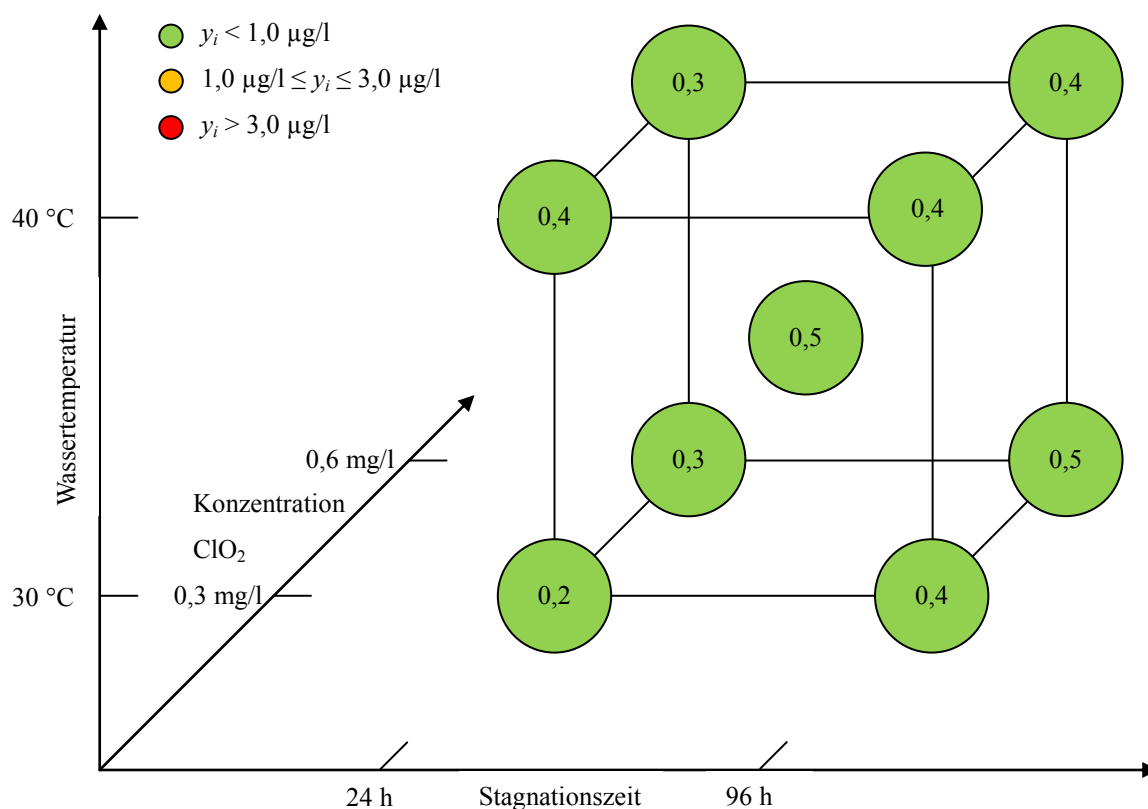


Abbildung 37: Konzentration von 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon in µg/l in den neun SVP-Versuchen (PE-100 H1).

Neben diesen beiden Verbindungen wurden auch die Substanzen 1 und 2 (Tabelle 38) aus dem PE-100 H1 Material mit Hilfe des Vergleiches der aufgenommenen Massenspektren mit den hinterlegten Spektren der NIST-Spektrenbibliothek nachgewiesen. Zwei weitere Substanzen wurden in dem Chromatogramm (Abbildung 39) erfasst. Eine Identifizierung erfolgte jedoch nicht, da kein Massenspektrum aus der Datenbank eine Übereinstimmung mit den zwei gemessenen Spektren aufwies.

Im Vergleich zu dem Material PE-100 H1 wurde in einzelnen Proben, die mit dem Material PE-100 H2 in Kontakt gebracht wurden, nur die Substanzen 1, 2 und 4 (Tabelle 38) bestimmt. Die halbquantitativ ermittelten Konzentrationen erreichten Werte von maximal 0,3 µg/l. Der Analyt 7,9-Di-*tert.*-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion wurde in höheren Konzentrationen aus den Proben der KTW-Prüfung nachgewiesen (0,7 µg/l). Möglicherweise wird die Substanz in Gegenwart von Chlordioxid abgebaut oder eine neue Verbindung gebildet.

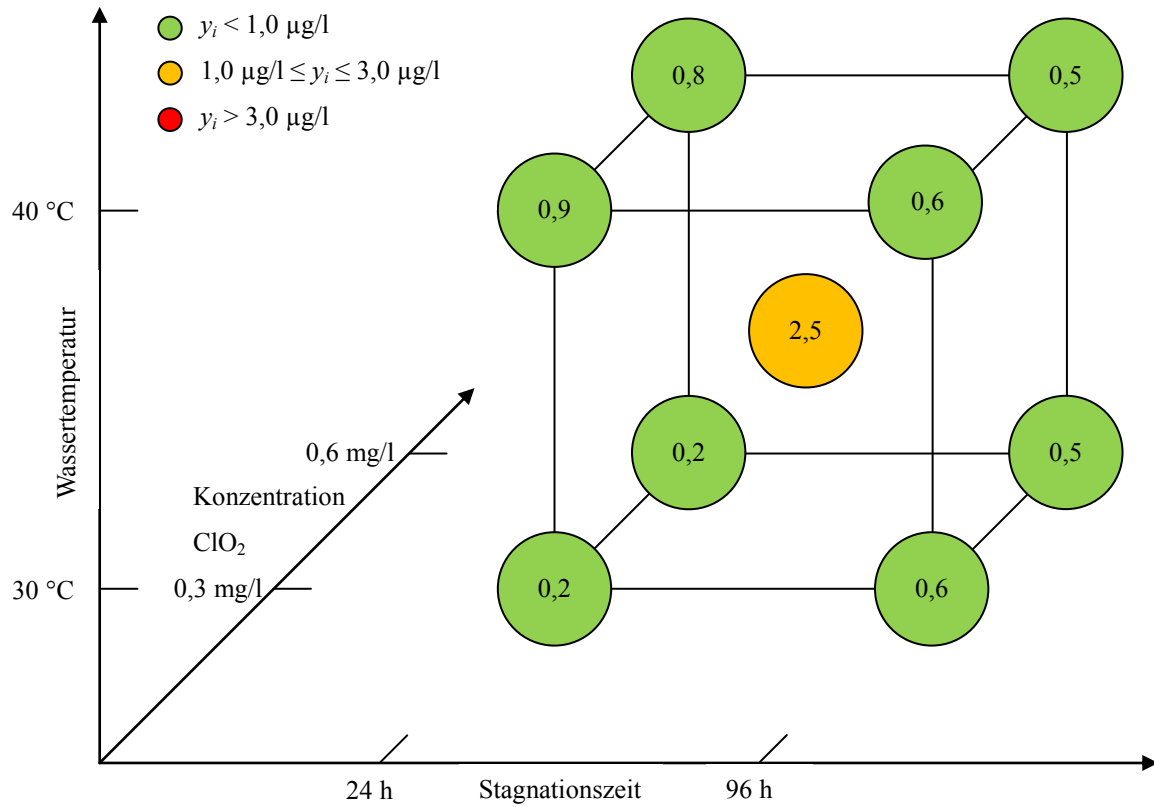


Abbildung 38: Konzentration von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaldehyd in µg/l in den neun SVP-Versuchen (PE-100 H1).

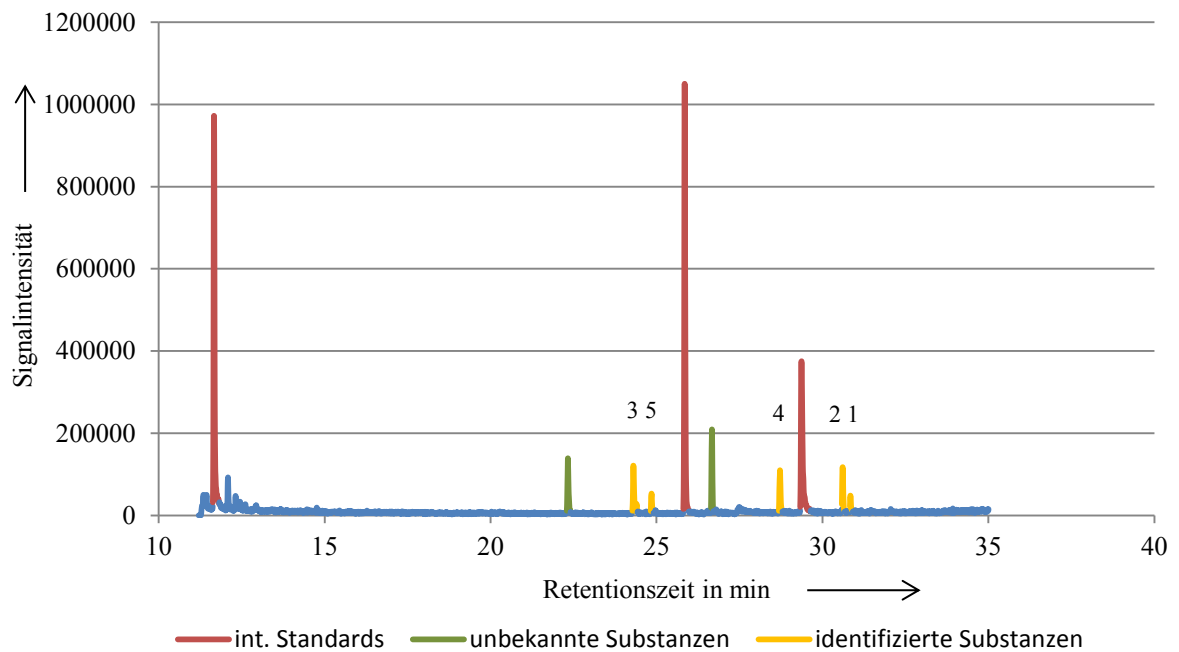


Abbildung 39: TIC-Chromatogramm (Versuchs-Nr. 7) einer Wasserprobe in Kontakt mit PE-100 H1. Nummerierung der Substanzen nach Tabelle 38.

Eine weitere Beurteilung im Rahmen der SVP ist nicht sinnvoll, da die ermittelten Analysenergebnisse nur halbquantitativ mit Hilfe der zugesetzten internen Standards berechnet wurden.

Mit Hilfe der GC-MS-Screening-Analyse konnte die Bildung bereits bekannter Abbauprodukte von Polymeradditiven bestätigt werden. Unterschiede zwischen der KTW-Prüfung und den SVP-Versuchen werden in dem Nachweis der Verbindung 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,4-benzochinon deutlich, das wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Chlordioxid im Versuchswasser gebildet wurde. Bei den anderen Analyten lässt sich dieser Unterschied nicht feststellen. Dies gilt für alle untersuchten Materialien.

5.4 Informationsgewinn durch die Non-Target-Analytik und multivariate Datenanalyse

In den folgenden Unterkapiteln liegt das Hauptaugenmerk in der Identifizierung von bisher unbekannten Migrations- und Transformationsprodukten aus den Rohrmaterialien, sowie Reaktionsprodukten mit Reaktionspartnern aus der zugesetzten Chlordioxidlösung.

5.4.1 Bewertung der LC-HRMS-Daten

Entsprechend dem ausgearbeiteten Workflow des RISKWa-Querschnittsthemas „Non-Target Analytik und Datenbanken“ [97] ist für den Vergleich von mehreren Proben im Non-Target-Screening die multivariate Datenanalysemethode HKA als statistisches Werkzeug aufgeführt, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Proben darzustellen und hervorzuheben. Jeder aufgenommene Datensatz wurde zuvor blindwertbereinigt. Damit wird sichergestellt, dass die nachfolgenden bewerteten Analyten ausschließlich aus den verschiedenen Kunststoffmaterialien stammen bzw. Reaktionsprodukte mit chlorhaltigen Verbindungen aus dem desinfizierten Versuchswasser darstellen und nicht bereits über das Trinkwasser eingetragen wurden.

Die Einstellungs- bzw. Optimierungsmöglichkeiten in der Software MarkerView™ für die Datenvorbehandlung der HKA sind sehr beschränkt. So konnten zum Beispiel nur auf die

Standardisierungsmethode und die Wichtung Einfluss genommen werden. Im Vergleich zwischen den gewählten Methoden Autoskalierung bzw. z-Transformation (Kapitel 2.5.2 Gleichung 23) und der Pareto-Methode (Gleichung 53) ergeben sich in den Hauptkomponentenladungsplots verschiedene graphische Darstellungen (Anhang A11). In der Pareto-Skalierungsmethode wird mit der Wurzel aus der Standardabweichung jeder Variablen der entsprechende standardisierte Wert errechnet. Hingegen wird bei der Autoskalierung nur mit der Standardabweichung gerechnet. Es erfolgte eine logarithmische Wichtung.

$$z_{nj} = \frac{x_{nj} - \bar{x}_j}{\sqrt{s_j}} \quad (53)$$

Aus dem direkten Vergleich der beiden Faktorladungsplots ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die verwendete Standardisierungsmethode Pareto in der Anwendung sinnvoller ist, weil die materialspezifischen Analyten einzeln sichtbar sind.

Im Hauptkomponentenladungsplot (Abbildung 40, Legende Tabelle 39) sind diejenigen Analyten (Englisch: Features) dargestellt, die nach der Überprüfung jedes einzelnen Massenspektrums als migrierte Substanzen aus den Kunststoffmaterialien angesehen werden müssen. Es handelt sich dabei um insgesamt 85 Analyten. Darüber hinaus ist ersichtlich, ob Analyten lediglich aus einem Material, also eine materialspezifische Substanz oder aus mehreren bzw. aus allen Kunststoffmaterialien in das Versuchswasser abgegeben werden.

Alle Proben wurden zunächst blindwertbereinigt. Unabhängig davon, ob der Blindwert eines Analyten in der zur Wasserprobe gehörenden Blindwertprobe auftrat oder in einer anderen, ergeben sich im Vergleich zur einzelnen untersuchten Probe eines jeden Materials weniger Analyten (siehe Kapitel 5.4.2). Durch die extrahierten Hauptkomponenten eins und zwei werden zusammen 66,6 % der Gesamtvarianz des Datensatzes ESI + erklärt. In Tabelle 40 sind die prozentualen Varianzanteile der insgesamt fünf Hauptkomponenten aufgelistet.

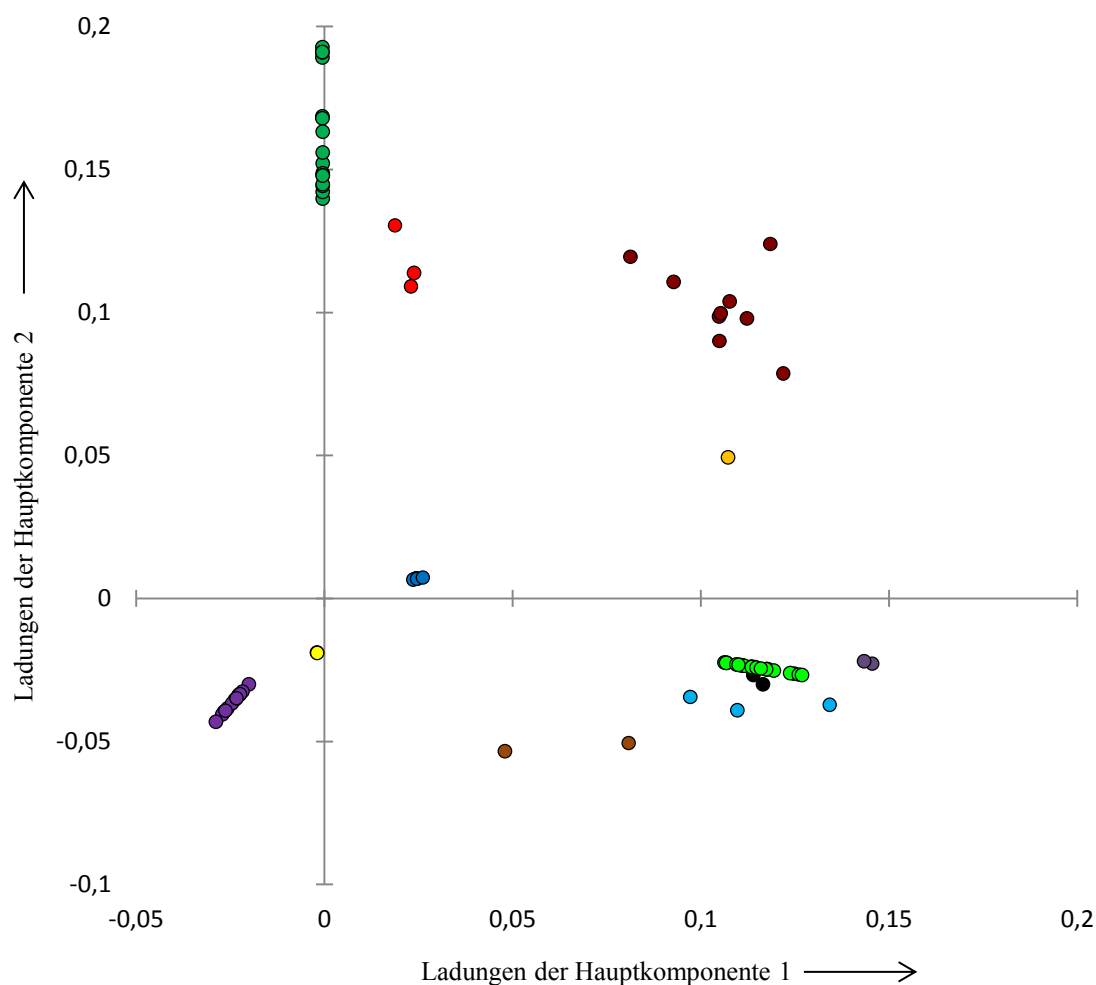


Abbildung 40: Ladungsplot der Hauptkomponente 1 (40,3 %) und Hauptkomponente 2 (26,3 %) des Datensatzes ESI+.

Tabelle 39: Entsprechende Legende zum Ladungsplot der Hauptkomponenten in Abbildung 40.

● PE-Xa	● PE-Xc	● PE-RT	● PE-100 H1	● PE-100 H2
● PE-Xa PE-Xc	● PE-Xa ● PE-Xc PE-100 H1	● alle Materialien	● PE-Xc PE-100 H1	● PE-Xc ● PE-100 H1 PE-RT
● PE-100 H1 PE-RT	● PE-100 H1 PE-100 H2			

Tabelle 40: Zahl der extrahierten Hauptkomponenten und deren Anteil an der Gesamtvarianz des Datensatzes ESI+.

Hauptkomponente	1	2	3	4	5
Anteil an der Gesamtvarianz in %	40,3	26,3	15,7	12,3	5,4

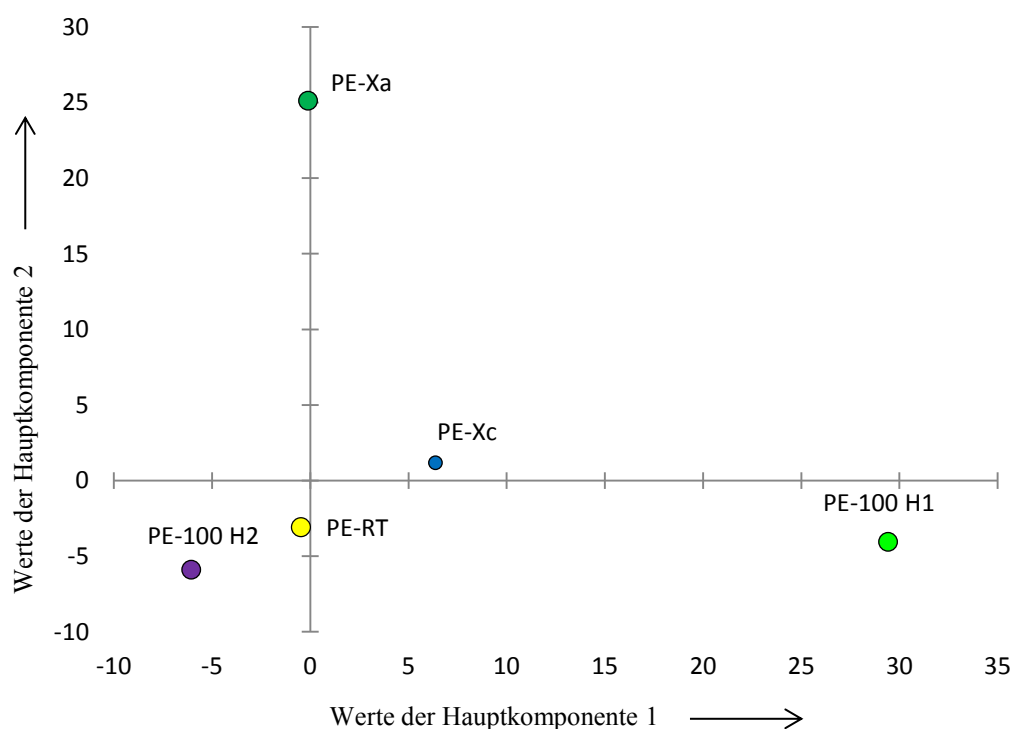


Abbildung 41: Graphische Auftragung der Werte von Hauptkomponente 2 gegen die Werte von Hauptkomponente 1 des Datensatzes ESI +.

Aus Abbildung 41 ist ersichtlich, dass die einzelnen Objekte bzw. Materialien zum Teil sehr unterschiedlich durch die beiden Hauptkomponenten beschrieben werden. Hauptkomponente 2 trennt das Material PE-Xa von den anderen Materialien ab. Die beiden PE-100 Materialien werden in etwa gleich durch diesen Faktor erklärt. Ausgeprägt ist auch die durch die Hauptkomponente 1 wiederum hervorgerufene Trennung zwischen den PE-100 Materialien.

Da die Eluenten zusätzlich Ameisensäure als Ionisationshilfsmittel enthielten, war die Messung der Proben im positiven Ionisationsmodus ergebnisreicher als im negativen Mo-

aus. In Vergleich wurden weniger Analyten detektiert und ermittelte Analyten im negativen vereinzelt auch im positiven Modus bestimmt. Eine Ausnahme bilden dabei die bestimmten halogenierten Verbindungen (Kapitel 5.4.3). Der Hauptkomponentenladungsplot und der Hauptkomponentenwertplot, die sich aus dem Datensatz von der Messsequenz im negativen Ionisationsmodus ergeben, sind in Anhang A12 dargestellt.

5.4.2 Auswertung der detektierten Analyten

Die Wahl der zu identifizierenden Features basierte zum einen auf den Ergebnissen der HKA und weiterhin auf den Einstellungsmöglichkeiten (Tabelle 41) zur Erstellung der sogenannten Non-Targeted-Peak-Finding-Listen in den Softwareprogrammen PeakView® und MarkerView™.

Tabelle 41: Gewählte Einstellungs- und Filteroptionen zur Erstellung der Peaklisten.

Parameter	
Retentionszeitfenster	2,5 - 20 min
Noise threshold	100 counts/s
Intensity threshold	5000 counts/s
Massentoleranz	10 ppm

Besonders die Einstellung des „Intensity thresholds“ hat erheblichen Einfluss auf die Anzahl der über den Algorithmus extrahierten Analyten bzw. Features. So werden aus dem erzeugten Datensatz aus dem positiven Ionisationsmodus mit einem Intensitätsschwellenwert von 1000 counts/s insgesamt 615 Features ermittelt. Bei einem eingestellten Wert in Höhe von 2000 counts/s sind es noch 328 bzw. 145 Features, wenn der „Intensity threshold“ auf 5000 counts/s gesetzt wird. Isotope eines Features wurden ausgesondert, sowie Clusterionen wie zum Beispiel $[2M+H]^+$ eliminiert. Eine Massentoleranz von maximal 10 ppm wurde gewählt, um die Anzahl möglicher Summenformeln einzuschränken.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe einer sogenannten Punktwolke. Durch Auftragung des m/z gegen die Retentionszeit ergibt sich ein sehr guter Überblick sowohl über die detektierte Molekülgröße als auch die Polarität der migrierten Analyten. Mit Hilfe einer farblich markierten logarithmischen Intensitätsskalierung ist in dieser Darstellung ebenfalls ein quantitativer Unterschied innerhalb dieser Analyten sichtbar. Von der Farbe Grün über Orange bis Rot erhöht sich die Intensität des Peaks jedes Analyten.

Fragmentierungen einer Substanz bereits in der Ionenquelle sind ebenso erkennbar. Diese Features wurden auf gemeinsame Fragmentationen im Massenspektrum überprüft und gegebenenfalls aussortiert. Für die mögliche Zuordnung einer Summenformel zu der gemessenen exakten Masse sind die relative Massengenauigkeit und das Isotopenverhältnis die beiden wichtigsten Faktoren. Die weitere Identifizierung erfolgte, wenn ein MSMS-Spektrum verfügbar war, mit Hilfe des Fragmentierungsmusters und aussagekräftiger Abgangsgruppen, um einen möglichen Strukturvorschlag aufzustellen.

Peroxidisch-vernetztes Polyethylen (PE-Xa)

Aus positiven und negativen Ionisationsmodus wurden unter den gewählten Einstellungen hauptsächlich organische Substanzen nachgewiesen, die ein m/z 180 - 350 aufweisen. Ausnahme bilden einzelne Analyten sowohl im positiven als auch negativen Ionisationsmodus.

Sowohl in Abbildung 43 als auch in Abbildung 44 sind neben den materialspezifischen Analyten, die ausschließlich aus dem PE-Xa Material migrieren, der Vollständigkeit halber auch diejenigen Analyten dargestellt, die aus dem Materialien PE-Xc, PE-100 H1 bzw. aus allen weiteren untersuchten Materialien in das Versuchswasser übergehen. In allen folgenden Übersichten sind diese Substanzen nicht noch einmal aufgeführt. In Tabelle 42 und 43 sind die identifizierten Analyten aus dem im positiven Ionisationsmodus als $[M+H]^+$ gemessene Ionen aufgelistet (ESI- siehe Anhang A13). Der angegebene Intensitätswert ist auf Grund des von der Software angewendeten Algorithmus nicht vergleichbar mit den Werten des „noise und intensity thresholds“ in counts/s und wird ohne Einheit angegeben.

Da einige Additive Elemente wie Phosphor, Schwefel und Stickstoff enthalten [113, 115], wurden in der Berechnung der Summenformeln diese Heteroatome mit einbezogen, auch wenn es dadurch zu einer Fehlinterpretation der möglichen Analyten kommen kann [116, 117]. Eine aromatische Grundstruktur der Migrationsprodukte aus dem PE-Xa Material

unter Berücksichtigung der berechneten Doppelbindungsäquivalente (DBE) muss in Betracht gezogen werden (Tabelle 42). Es wurden meistens 9 bis 10 DBE berechnet. Daraus lässt sich ableiten, dass weitere Migrationsprodukte aus dem Kunststoffmaterial in das Medium Trinkwasser übergehen, deren Quelle vermutlich Zusatzstoffe und Additive sind, die für die Herstellung und die geforderten Eigenschaften der Kunststoffrohre in der Praxis benötigt werden.

Mit Hilfe eines Van-Krevelen-Diagrammes wird das H/C-Verhältnis gegen das O/C-Verhältnis von organischen Substanzgemischen dargestellt [44]. Bei einem niedrigen H/C-Verhältnis wird angenommen, dass meistens aromatische Verbindungen vorhanden sind [118]. Eine Gruppe mit einem niedrigen H/C-Verhältnis ist in Abbildung 42 sichtbar. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Substanzen mit aromatischen Kohlenstoffverbindungen aus dem Kunststoff PE-Xa in das Trinkwasser migrieren.

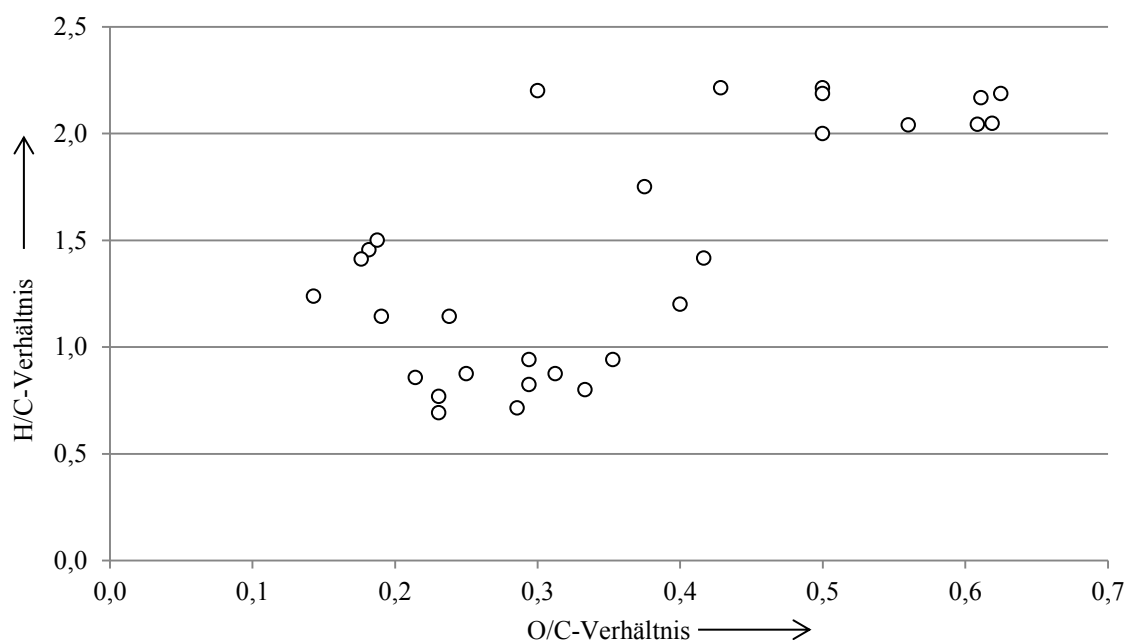


Abbildung 42: Van-Krevelen-Diagramm zur Charakterisierung der Migrationsprodukte aus dem PE-Xa-Rohr nach dem H/C und O/C-Verhältnis.

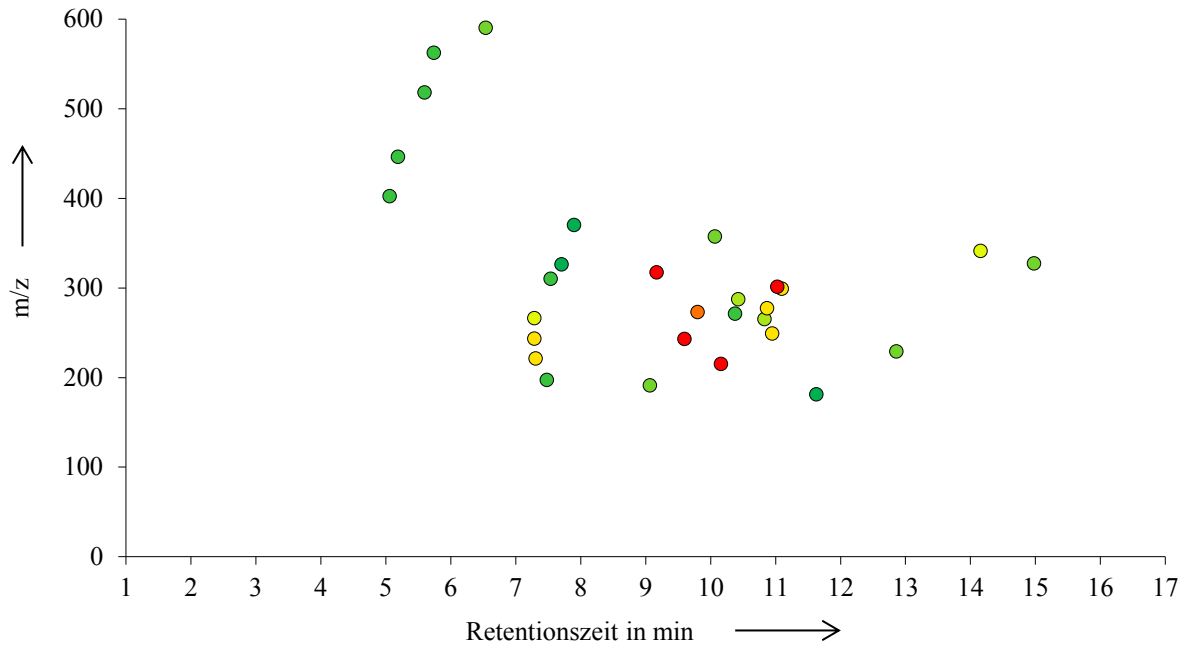


Abbildung 43: Punktwolke aus dem Datensatz ESI+. Material: PE-Xa.

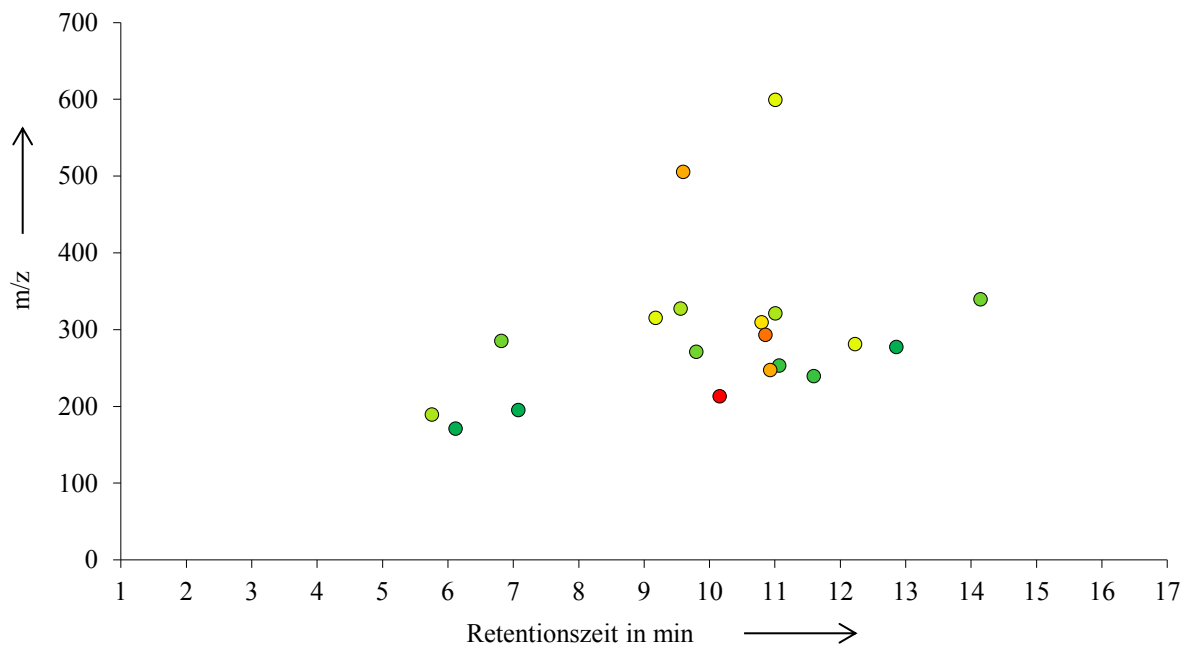


Abbildung 44: Punktwolke aus dem Datensatz ESI-. Material PE-Xa.

Tabelle 42: Identifizierte materialspezifische Analyten gemessen als $[M+H]^+$ -Ionen. Material: PE-Xa.

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa	1	10,16	215,0706	215,0703	1,5	1860539	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	9
PE-Xa	2	12,86	229,0854	229,0859	2,3	44614	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	9
PE-Xa	3	9,60	243,0653	243,0652	0,5	1151929	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	10
PE-Xa	4	10,38	271,0964	271,0965	0,3	14156	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	10
PE-Xa	5	9,80	273,0759	273,0758	0,5	341894	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	10
PE-Xa	6	10,44	287,0916	287,0914	0,7	49915	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	10
PE-Xa	7	10,95	299,0916	299,0914	0,7	73090	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	11
PE-Xa	8	11,03	301,1074	301,1071	1,2	1121048	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	10
PE-Xa	9	9,18	317,1028	317,1020	2,6	1082868	C ₁₇ H ₁₆ O ₆	10
PE-Xa	10	15,00	327,1956	327,1955	0,4	22915	C ₂₁ H ₂₆ O ₃	9
PE-Xa	11	14,15	341,1747	341,1747	0,1	57354	C ₂₁ H ₂₄ O ₄	10
PE-Xa	12	10,08	357,1696	357,1697	0,1	19750	C ₂₁ H ₂₄ O ₅	10
PE-Xa	13	5,19	446,2595	446,2596	0,2	14004	C ₁₈ H ₃₉ NO ₁₁	0

Fortsetzung Tabelle 42

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa	14	5,58	518,2803	518,2807	0,8	12464	C ₂₁ H ₄₃ NO ₁₃	1
PE-Xa	15	5,73	562,3062	562,3069	1,3	13026	C ₂₃ H ₄₇ NO ₁₄	1
PE-Xa	16	6,56	590,3373	590,3382	1,6	12958	C ₂₅ H ₅₁ NO ₁₄	1

Tabelle 43: Identifizierte Analyten gemessen als [M+H]⁺-Ionen. Material: PE-Xa.

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	17	11,63	181,1217	181,1223	3,3	10160	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	4
PE-Xa, PE-100 H1	18	9,05	191,1637	191,1642	2,5	36733	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	0
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	19	7,48	197,0806	197,0808	1,2	24104	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	5
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	20	7,29	221,1383	221,1384	0,2	143050	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	1
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	21	7,29	243,1203	243,1200	1,2	130894	C ₈ H ₁₄ N ₆ O ₃	4
alle Materialien	22	10,82	265,1799	265,1798	0,3	58019	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	5

Fortsetzung Tabelle 43

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	23	7,29	266,1961	266,1962	0,4	79447	$C_{12}H_{17}NO_5$	0
alle Materialien	24	10,88	277,1799	277,1798	0,3	690601	$C_{17}H_{24}O_3$	6
PE-Xa, PE-100 H1, PE-Xc	25	7,54	310,2225	310,2224	0,3	21354	$C_{14}H_{31}NO_6$	0
PE-Xa, PE-Xc	26	7,71	326,2173	326,2173	0,1	7357	$C_{14}H_{31}NO_7$	0
PE-Xa, PE-Xc	27	7,90	370,2436	370,2435	0,2	7191	$C_{16}H_{35}NO_8$	0
PE-Xa, PE-Xc	28	5,06	402,2335	402,2334	0,3	15186	$C_{16}H_{35}NO_{10}$	0

Der Analyt lfd.-Nr. 24 aus Tabelle 43 wurde in allen fünf gemessenen Wasserproben eines jeden Materials nachgewiesen. Dabei handelt es sich um die bereits bekannte Verbindung 7,9-Di-*tert.*-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion (siehe Kapitel 5.3 Tabelle 38). Ein Strukturvorschlag für den Analyten mit der höchsten gemessenen Signalintensität, der ausschließlich ein materialspezifisches Migrationsprodukt darstellt, ist in Tabelle 44 aufgelistet.

Tabelle 44: Strukturvorschlag zu dem gemessenen Analyten mit der höchsten Intensität.

lfd.-Nr.	Summenformel	DBE	Strukturvorschlag
1	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	9	3-Phenoxybenzoesäure

Der Analyt (lfd.-Nr. 1) wurde ebenfalls im negativen Ionisationsmodus nachgewiesen und untermauert damit die vorgeschlagene Struktur mit der Carbonsäure als funktionelle Gruppe. Ein weiteres Migrationsprodukt, das im negativen Ionisationsmodus ermittelt wurde, ist wahrscheinlich die Verbindung 3-(3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (Tabelle 45). Auch diese Verbindung zählt zu den Abbauprodukten von eingesetzten Additiven während des Herstellungsprozesses eines Kunststoffrohres.

Tabelle 45: Identifizierte Substanz 3-(3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure als [M-H]⁻-Ion.

Vor- kommen	<i>t_R</i> in min	<i>m/z</i> gemessen	<i>m/z</i> berechnet	Abweichung in ppm	Summen- formel	DBE
PE-Xa						
PE-Xc						
PE-100 H1	12,86	277,1816	277,1809	2,5	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	5
PE-RT						

Elektronenstrahl-vernetztes Polyethylen (PE-Xc)

Wenige neue, bisher unbekannte materialspezifische Verbindungen wurden in dem Wasser, das mit PE-Xc-Verbundrohr in Kontakt stand, ermittelt. Im negativen Ionisationsmodus konnte lediglich eine Verbindung detektiert werden. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Nitrophenol (Abbildung 45).

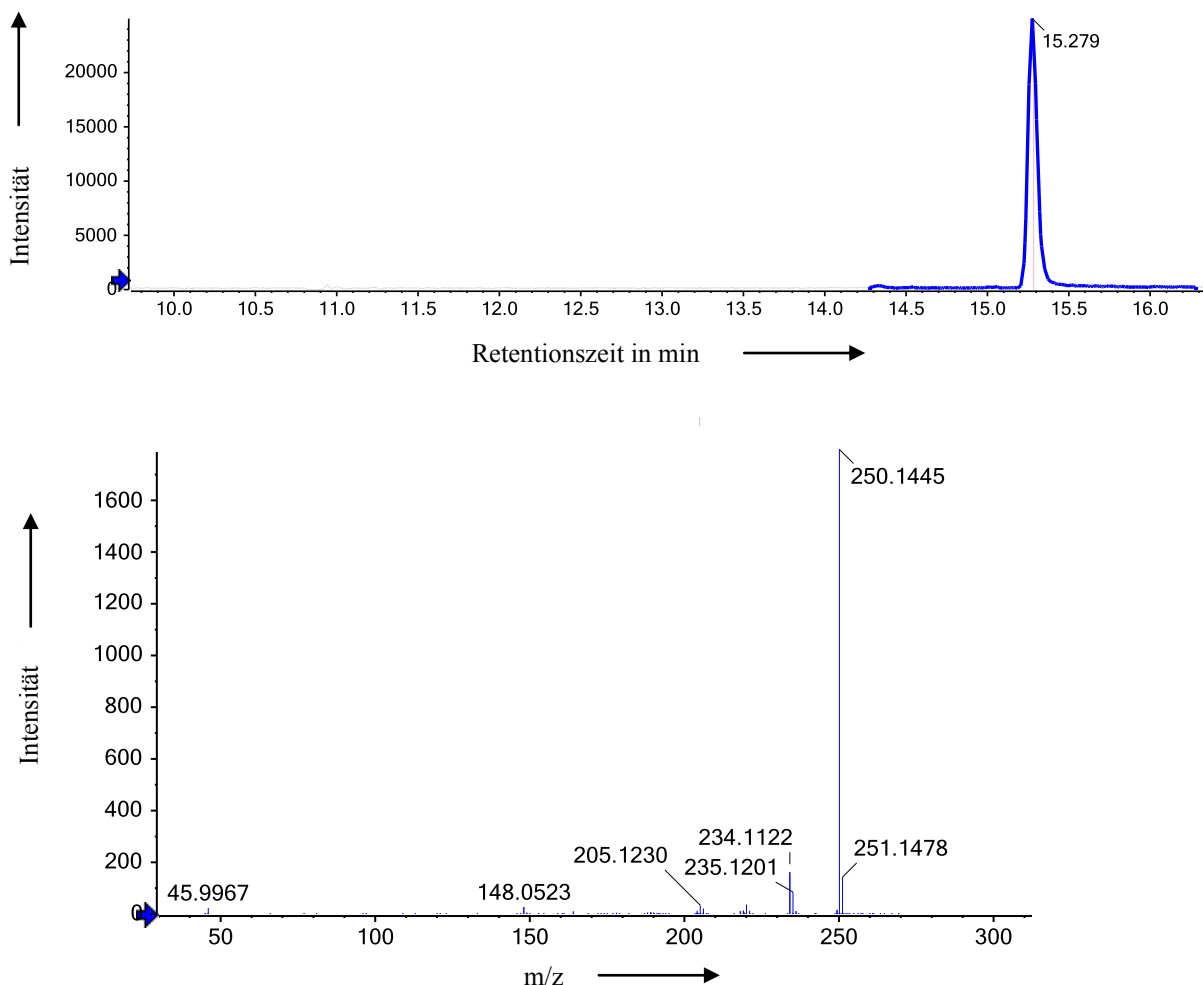


Abbildung 45: Ionenspur des m/z 250,1452 sowie das dazugehörige MS-MS-Spektrum in ESI⁻.

Anhand der Massenfeinbestimmung sowie charakteristischen Abgangsgruppen (M-16) und dem Fragmention m/z 46 kommt als mögliche Struktur die Substanz 2,6-Di-*tert*.-butyl-4-nitrophenol (Abbildung 46) bzw. Isomere in Frage. Die relative Massengenauigkeit beträgt 1,3 ppm.

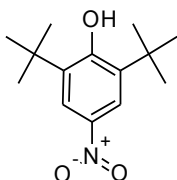


Abbildung 46: Chemische Struktur der Substanz 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-nitrophenol.

Wahrscheinlich handelt es sich bei Verbindung um ein Reaktionsprodukt aus einem Migrationsprodukt und Wasserinhaltsstoffen. Alle materialspezifischen Substanzen, die im positiven Ionisationsmodus gemessen wurden, sind in Anhang A14 aufgelistet.

Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit

Auch aus diesem Verbundrohr konnten mit der angewendeten Methode die mit Abstand wenigsten materialbürtigen Stoffe bzw. Transformationsprodukte in dem Versuchswasser nachgewiesen werden (Abbildung 47). Daraus folgt, dass die in dem Rohr eingebaute Aluminiumschicht (siehe Kapitel 2.3.4 und 2.3.3 (PE-Xa)) eine Sperrschicht darstellt, sodass zumindest aus der äußeren Kunststoffschicht keine Substanzen in das Trinkwasser diffundieren können.

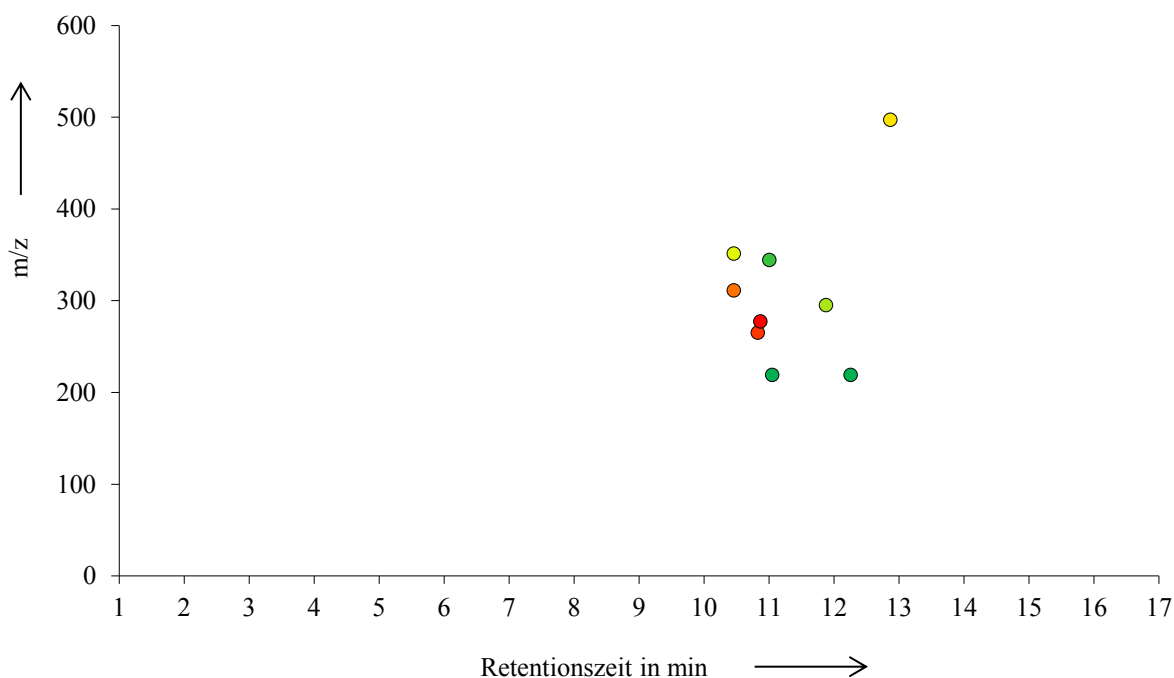


Abbildung 47: Punktwolke aus dem Datensatz ESI +. Material: PE-RT.

Im negativen Ionisationsmodus wurden insgesamt sieben weitere Analyten mit dieser Methode erfasst. Alle materialspezifischen Substanzen, die im positiven Ionisationsmodus gemessen wurden, sind in Anhang A15 aufgelistet.

Die Bestimmung von eingesetzten Additiven in Polymeren oder auch größeren Bruchstücken dieser Moleküle, ist mit der in diesem Analysenprinzip gewählte Elektrospray-Ionisation nur bedingt möglich. In einem durchgeführten Vergleich zwischen den verschiedenen Ionisationsmethoden ESI, APPI und APCI wurde von Himmelsbach et al. festgestellt, dass mittels APPI die niedrigsten Nachweisgrenzen für wichtige Additive erreicht werden. Hingegen liegen die Nachweisgrenzen zum Teil im ppm-Bereich, wenn ESI oder APCI angewendet wurde [115]. Auch spielen Ionisationshilfsmittel in dem jeweiligen Modus eine wichtige Rolle. Reingruber et al. identifizierten mittels APPI und hochauflösendem Massenspektrometer Additive und auch Abbauprodukte im negativen Ionisationsmodus [105]. Allerdings basieren diese Ergebnisse auf der Extraktion von Polymermaterial mit einem organischen Lösungsmittel und nicht auf Stagnationsversuche der Prüfkörper in Trinkwasser.

Polyethylene hoher Dichte

Die nachgewiesenen Analyten aus den zwei Wasserproben, die jeweils mit den PE-100 Materialien in Kontakt standen, sind zum überwiegenden Teil nicht identisch. Dies wurde bereits in dem Hauptkomponentenwerte- und Hauptkomponentenladungsplot (siehe Kapitel 5.4.1 Abbildung 40 und 41) deutlich. Lediglich zwei Substanzen wurden aus beiden Rohren in das Trinkwasser abgegeben (siehe Kapitel 5.4.1 Abbildung 40). Die jeweiligen Punktwolken (Abbildung 48, 49) bestätigen ebenfalls die unterschiedlichen Analyten. Auffällig sind die vielen organischen Substanzen, die bereits sehr früh, innerhalb von Minute vier bis fünf in diese Methode von der chromatographischen Säule eluieren (Abbildung 49). Daraus folgt, dass die Substanzen polarer als der Großteil der Analyten sind, die aus dem PE-100 H1 Material migrieren. Diese Unterschiede in Anbetracht dessen, dass es sich formal gesehen um das identische Material handelt, sind bemerkenswert. Alle identifizierten Peaks des Materials PE-100 H2 sind im Anhang A16 aufgelistet.

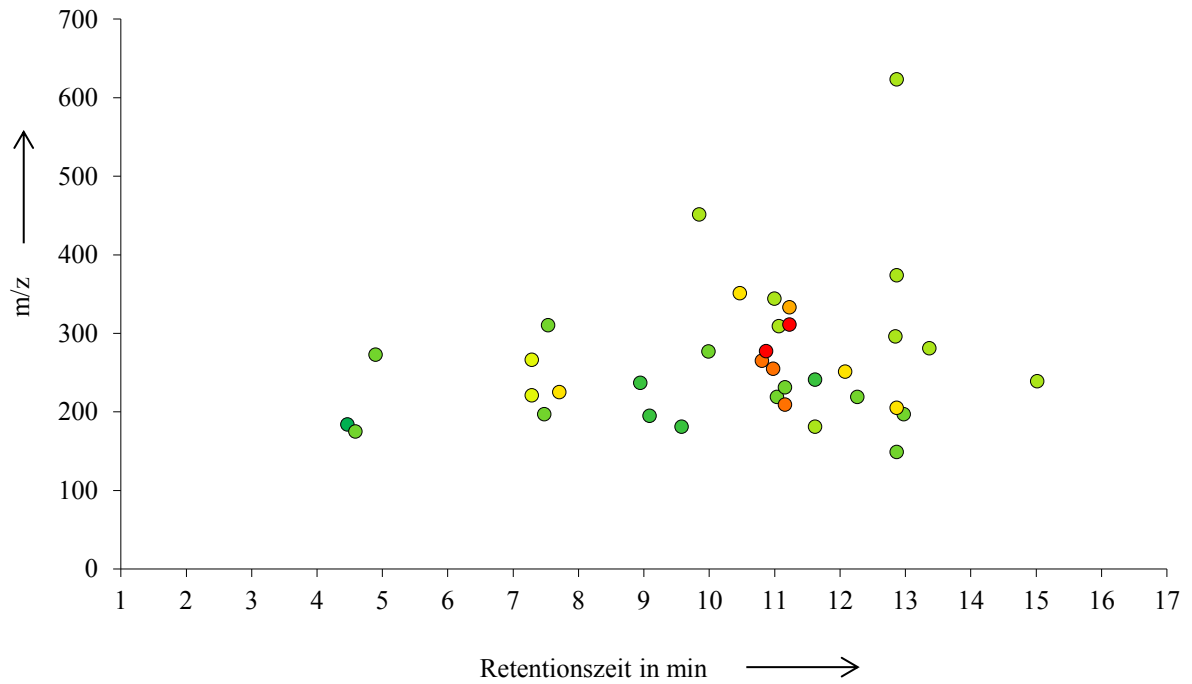


Abbildung 48: Punktwolke aus dem Datensatz ESI +. Material: PE-100 H1.

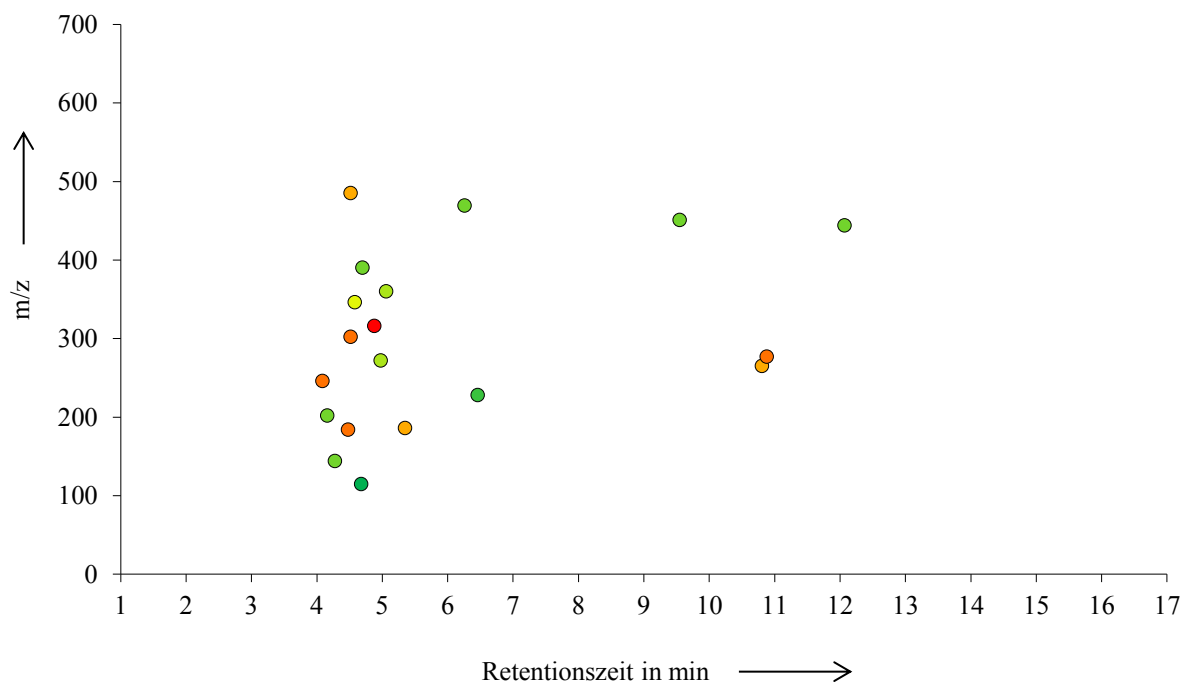
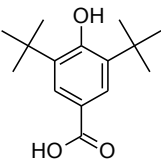


Abbildung 49: Punktwolke aus dem Datensatz ESI +. Material: PE-100 H2

In Tabelle 47 und 48 sind sowohl die materialspezifischen Migrationsprodukte aus dem PE-100 H1 Rohr aufgelistet als auch weitere Verbindungen, die ebenfalls aus anderen Rohrmaterialien in das Trinkwasser übergehen. Bei der detektierten Substanz (lfd.-Nr. 24, Tabelle 48) ist die Verbindung *p-tert.*-Butyl pivaloylphenon mit der CAS-Nummer 22583-66-0 als mögliche Struktur hervorzuheben.

Dem Analyten mit der lfd.-Nr. 12 konnte zu der Summenformel $C_{15}H_{22}O_3$ anhand der aufgenommenen Fragmentationen sowie wichtiger Abgangsgruppen die Verbindung 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzoesäure vorläufig zugeordnet werden. In beiden Ionisationsmodi wurde diese Substanz detektiert (Tabelle 46).

Tabelle 46: Ermittlung von 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzoesäure als materialbürtige Substanz.

Ionisationsmodi	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	
ESI+	12,08	251,1645	251,1642	1,3	
ESI-	12,05	249,1496	249,1496	0,0	

Wie schon bei den materialspezifischen Verbindungen, die aus dem PE-Xa Kunststoffrohr in das Trinkwasser migrieren, zeigt sich auch hier, dass hauptsächlich Migrationsprodukte mit einer aromatischen Grundstruktur berücksichtigt werden sollten. Es muss sich allerdings um andere organischen Substanzen handeln, wie aus Abbildung 40 (siehe Kapitel 5.4.1) hervorgeht.

Tabelle 47: Identifizierte materialspezifische Analyten gemessen als $[M+H]^+$ -Ionen. Material: PE-100 H1.

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-100 H1	1	12,87	149,0595	149,0597	1,4	57558	$C_9H_8O_2$	6
PE-100 H1	2	4,60	175,0965	175,0965	0,0	45038	$C_8H_{14}O_4$	2
PE-100 H1	3	9,59	181,0491	181,0495	2,4	20520	$C_9H_8O_4$	6
PE-100 H1	4	9,09	195,1375	195,1380	2,3	19264	$C_{12}H_{18}O_2$	4
PE-100 H1	5	12,98	197,1533	197,1536	1,6	31290	$C_{12}H_{20}O_2$	3
PE-100 H1	6	12,87	205,1221	205,1223	1,0	107111	$C_{13}H_{16}O_2$	6
PE-100 H1	7	7,71	225,1119	225,1121	1,0	93579	$C_{12}H_{16}O_4$	5
PE-100 H1	8	11,15	231,1349	231,1353	1,6	30523	$C_{11}H_{14}N_6$	8
PE-100 H1	9	8,95	237,1122	237,1121	0,3	16287	$C_{13}H_{16}O_4$	6
PE-100 H1	10	15,02	239,1642	239,1642	0,1	49042	$C_{14}H_{22}O_3$	4
PE-100 H1	11	11,64	241,1430	241,1434	1,8	20425	$C_{13}H_{20}O_4$	4

Fortsetzung Tabelle 47

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-100 H1	12	12,08	251,1645	251,1642	1,3	116464	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	5
PE-100 H1	13	10,98	255,1591	255,1591	0,1	277186	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	4
PE-100 H1	14	4,90	273,0947	273,0957	3,5	25034	C ₁₆ H ₁₈ P ₂	9
PE-100 H1	15	9,99	277,1410	277,1408	0,9	19583	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₂	8
PE-100 H1	16	13,38	281,1748	281,1747	0,2	39055	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	5
PE-100 H1	17	12,87	296,2220	296,2220	0,1	28372	C ₁₇ H ₂₉ NO ₃	4
PE-100 H1	18	11,08	309,1697	309,1697	0,2	46756	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	6
PE-100 H1	19	12,88	374,1415	374,1417	0,5	24211	C ₂₂ H ₂₀ N ₃ OP	15
PE-100 H1	20	12,87	623,3285	623,3287	0,3	10750	C ₃₀ H ₄₆ N ₄ O ₁₀	10

Tabelle 48: Identifizierte Analyten gemessen als $[M+H]^+$ -Ionen. Material: PE-100 H1

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-100 H1, PE-100 H2	21	4,47	184,1694	184,1696	1,0	16876	C11H21NO	2
PE-100 H1, PE-Xc	22	11,15	209,1534	209,1536	1,0	405586	C13H20O2	4
PE-100 H1, PE-Xc, PE-RT	23	11,04	219,1373	219,1380	3,0	30844	C14H18O2	6
PE-100 H1, PE-RT	24	12,26	219,1745	219,1743	0,7	23670	C15H22O	5
PE-100 H1, PE-RT	25	11,89	295,1908	295,1904	1,4	429135	C17H26O4	5
PE-100 H1, PE-Xc, PE-RT	26	11,23	311,1857	311,1853	1,3	639891	C17H26O5	5
PE-100 H1, PE-Xc	27	11,23	333,1672	333,1670	0,7	145196	C15H20N6O3	9
PE-100 H1, PE-Xc, PE-RT	28	11,00	344,2074	344,2068	1,8	29437	C17H29NO6	4
PE-100 H1, PE-RT	29	10,48	351,1781	315,1775	1,6	69118	C15H22N6O4	8
PE-100 H1, PE-100 H2	30	9,84	451,2304	451,2300	0,8	25551	C20H30N6O6	9

5.4.3 Chlorhaltige Verbindungen

Für die Suche nach Substanzen, die Halogene, vorrangig Chlor enthalten, wurde anhand des Isotopenmusters jeder Datensatz mit Hilfe eines softwareinternen Algorithmus durchsucht. Aus allen Materialien, mit Ausnahme von PE-Xa, muss eine identische Substanz migriert sein, die durch Reaktion mit chlorierten Verbindungen aus dem zugesetzten Desinfektionsmittel ein monochloriertes Transformationsprodukt gebildet hat (Abbildung 50).

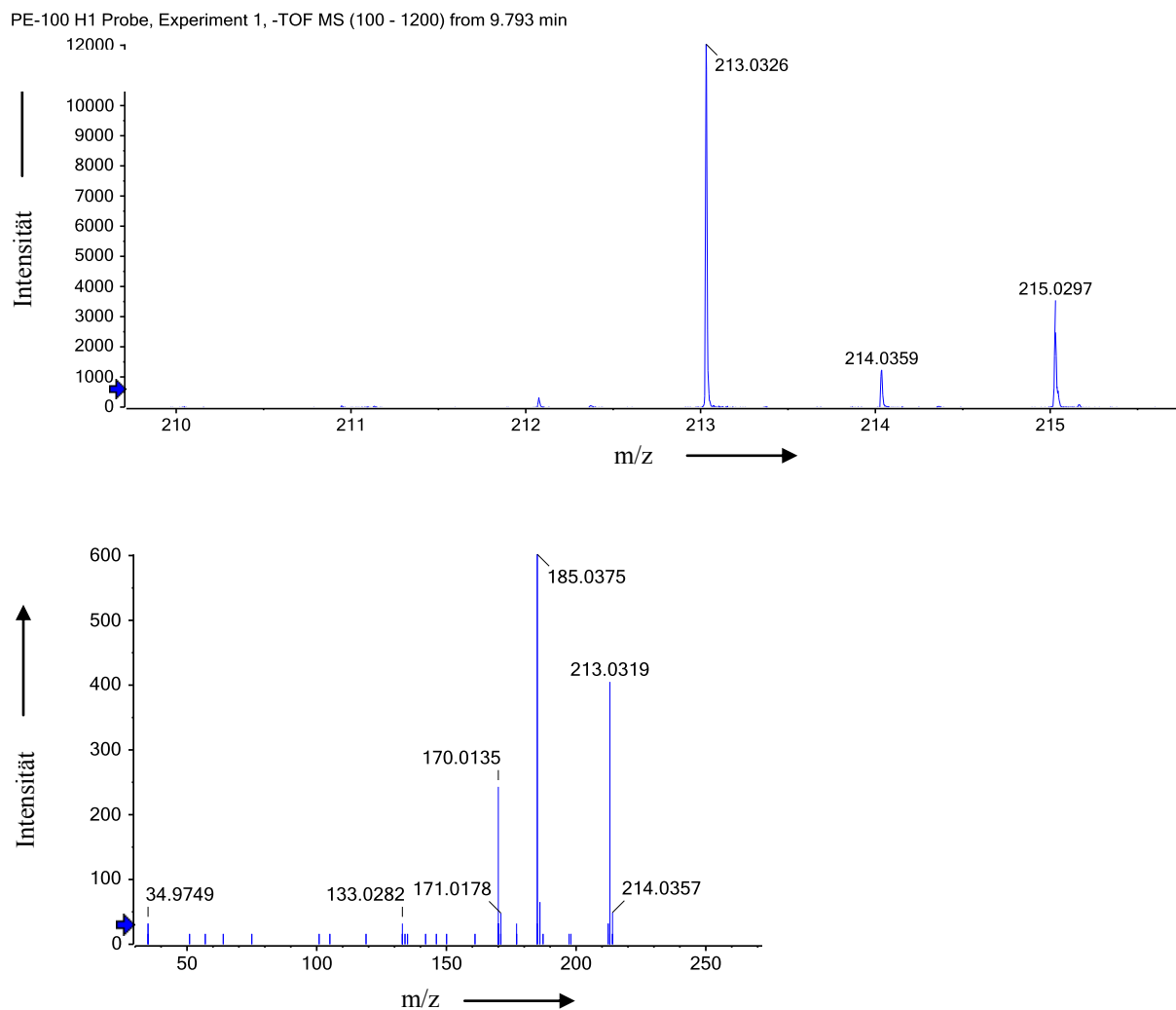


Abbildung 50: Isotopenmuster (oben) und MS-MS-Spektrum (unten) des m/z 213,0326 als $[M-H]^-$ -Ion.

Die Abgangsgruppe (M-28) deutet auf den Neutramolekülverlust von CO oder einer C_2H_4 -Gruppe hin. Dies ist ein Hinweis auf ein chinoides System oder ein Arylethylether [119]. Auf Grund fehlender Fragmentationen ergibt sich aus dem Massenspektrum keine vorher-sagbare Struktur. Jedoch lässt sich durch den Abgleich der exakten Masse m/z 185,0375 die

Struktur von 2-(Chlormethyl)-2-hydroxy-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on (Abbildung 51) erklären.

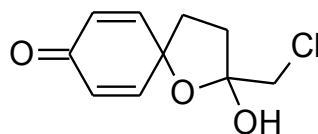


Abbildung 51: Mögliche Struktur mit der monoisotopischen Masse 214,0396 g/mol.

Die Grundstruktur des Moleküls zeigt Ähnlichkeiten zu dem halbquantitativ nachgewiesenen Abbauprodukt von Additiven (siehe Kapitel 5.3 Tabelle 38 Nr. 2). Somit ist es möglich, dass diese Substanz chloriert wurde.

In den Wasserproben, die mit dem PE-RT- und PE-Xa-Rohren in Kontakt standen, wurden weitere chlorierte Verbindungen ermittelt (Tabelle 49 und 50). Die halogenierte Substanz aus der PE-RT-Probe weist in dem dazugehörigen Massenspektrum eine (M-36) Abgangsgruppe auf. Dies deutet darauf hin, dass HCl auf Grund eines sterischen Effektes abgespalten wurde. Die beiden mono- und dichlorierten Transformationsprodukte aus der PE-Xa-Probe reagierten wahrscheinlich aus derselben materialbürtigen Verbindung (siehe, Kapitel 5.4.2 Tabelle 44) zu diesen halogenierten Reaktionsprodukten.

Tabelle 49: Detektierte monochlorierte Verbindungen aus den Wasserproben in Kontakt mit PE-RT- und PE-Xa-Rohren als [M-H]⁻-Ion.

Vorkommen	t_R in min	m/z gemessen [M]	m/z gemessen [M+2]	prozentuale Intensität [M+2]-Peak	mögliche Summenformel	DBE
PE-RT	12,04	327,1372	329,1345	31,7 %	C ₁₇ H ₂₅ O ₄ Cl	5
PE-Xa	10,94	247,0175	249,0144	32,8 %	C ₁₃ H ₉ O ₃ Cl	9

Tabelle 50: Ermittelte dichlorierte Verbindung aus der Wasserprobe im Kontakt mit PE-Xa-Rohren als $[M-H]^-$ -Ion

Vorkommen	t_R in min	m/z gemessen [M]	m/z gemessen [M+2]	m/z gemessen [M+4]	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa	12,24	280,9788	282,9756	284,9728	$C_{13}H_8O_3Cl_2$	9

Es muss davon ausgegangen werden, dass in dem Versuchswasser neben Chlordioxid auch noch Reste von Ausgangsprodukten (Chlor bzw. Hypochlorit) vorhanden waren und somit die Quelle für die Bildung von chlorierten Migrationsprodukten nicht eindeutig benannt werden kann.

Die Analyse der Wasserproben sowie der dazugehörigen Blindwerte mittels LC-HRMS erbrachte neue Daten für die Beurteilung von Kunststoffmaterialien im Kontakt mit Trinkwasser. Mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse konnten sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten in Bezug auf die ermittelten Variablen und die fünf Objekte/ Materialien aufgeklärt und somit klassifiziert werden. In den Proben, die mit dem Materialien PE-Xa, PE-100 H1 und H2 in Kontakt standen, wurden die meisten Analyten detektiert. Hingegen migrierten aus PE-RT und PE-Xc Rohren wesentlich weniger Substanzen.

Als mögliche Ursachen sind dabei die unterschiedlichen Hersteller, das Ausgangsmaterial, der eigentliche Herstellungsprozess sowie die Variabilität des Einsatzes von Polymeradditiven, zu nennen. Mit Hilfe der hochaufgelösten Masse konnte zu jedem Peak eine mögliche Summenformel zugeordnet, sowie in einigen Fällen ein Strukturvorschlag gegeben werden. Migrationsprodukte reagierten mit chlorhaltigen Wasserinhaltsstoffen, die aus dem Desinfektionsmittel stammten, zu halogenierten Transformationsprodukten weiter.

5.5 Toxikologische Bewertung der Migrationsprodukte mit Hilfe des TTC-Konzepts

Eine Abschätzung der Toxizität aller ermittelten Migrationsprodukte aus der GC-MS-Screening-Analyse (Tabelle 51), sowie der Substanzen aus der LC-HRMS-Analyse (Tabelle 52) zu denen ein Strukturvorschlag ermittelt wurde, ergeben die folgenden Schlussfolgerungen.

Die aus der chemischen Struktur der Migrationsprodukte ermittelten Cramer-Klassen liegen meistens in der Kategorie II oder III (Tabelle 51). Dies bedeutet, dass von den Verbindungen eine mäßig bis hohe Toxizität ausgeht. Die entsprechenden Schwellenwerte bzw. TTC-Werte werden unter Berücksichtigung der gemessenen Konzentrationen jedoch nicht überschritten. Nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit bei einer Exposition dieser Stoffe unterhalb dieser Schwellenwerte sind nicht zu erwarten.

Die Substanz 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP) mit dem festgelegten gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) von 3 µg/l und einem Maßnahmewert von 30 µg/l bei bis zu 10 Jahren Expositionsdauer zeigen, dass im Vergleich die Toxizität von 2,4-DTBP mit Hilfe des TTC-Konzeptes eher unterschätzt wird (Tabelle 51).

Zwei Drittel der vorgeschlagenen Strukturen, die aus den Datensätzen der LC-HRMS-Analyse gewonnen worden, müssen ebenfalls in die Cramer-Klassen II und III eingeordnet werden (Tabelle 52). Mit dieser Methode können BG zwischen 25 ng/l und 100 ng/l erreicht werden. Daher ist nicht auszuschließen, dass einzelne Analyten die angegebenen Schwellenwerte überschreiten und damit die Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung für Mensch und Tier erhöht ist.

Tabelle 51: Mit Hilfe des TTC-Konzepts ermittelte Cramer-Klassen der Migrationsprodukte aus verschiedenen Kunststoffrohrleitungen. Analyse mittels GC-MS.

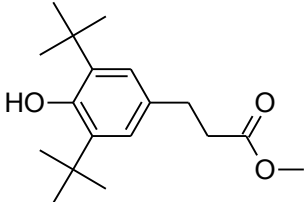
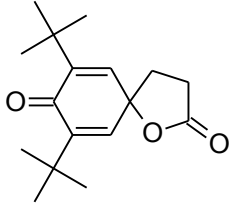
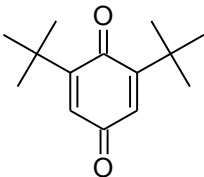
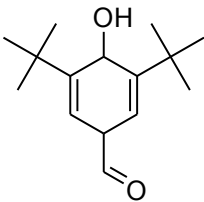
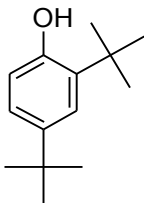
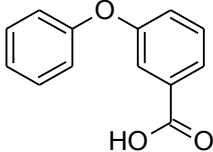
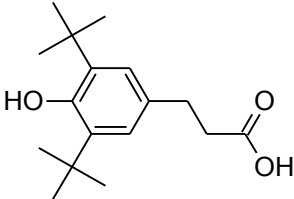
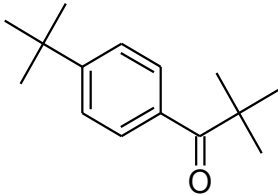
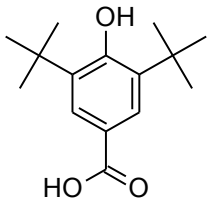
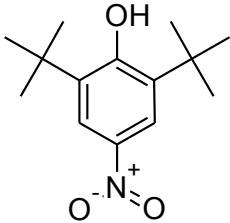
Strukturformel	detektierte Substanz	Cramer-Klasse	TTC-Wert
	Methyl-3-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	II	9 µg/ kg KM/ Tag
	7,9-Di- <i>tert.</i> -butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	III	1,5 µg/ kg KM/ Tag
	2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,4-benzochinon	II	9 µg/ kg KM/ Tag
	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd	II	9 µg/ kg KM/ Tag
	2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol	I	30 µg/ kg KM/ Tag

Tabelle 52: Toxizitätsabschätzung der möglichen Strukturen auf Basis der identifizierten Analyten aus der LC-HRMS-Analyse.

Strukturformel	detektierte Substanz	Cramer-Klasse	TTC-Wert
	3-Phenoxybenzoesäure	III	1,5 µg/ kg KM/ Tag
	3-(3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure	II	9 µg/ kg KM/ Tag
	p- <i>tert.</i> -Butyl pivaloylphenon	I	30 µg/ kg KM/ Tag
	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-hydroxybenzoesäure	II	9 µg/ kg KM/ Tag
	2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-nitrophenol	III	1,5 µg/ kg KM/ Tag

Die halogenierte Verbindung 2-(Chlormethyl)-2-hydroxy-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on (siehe Kapitel 5.4.3 Abbildung 51) wurde der Cramer-Klasse III zugeordnet. Demnach geht von Migrationsprodukten, die nachfolgend eine Chlorierungsreaktion eingehen, eine hohe toxische Gefahr aus. Generell werden alle halogenierten Verbindungen in die Cramer-Klasse III eingeordnet.

Das TTC-Konzept ist ein einfach zu handhabendes Werkzeug, um Spurenstoffe zu bewerten, für die keine toxikologischen Daten vorhanden sind oder diese nur mit großem Aufwand ermittelt werden können. Die Bewertung von Migrationsprodukten/ Transformationsprodukten aus Kunststoffrohren für die Trinkwasserversorgung mittels des TTC-Konzeptes zeigt, dass ein Großteil der Analyten ein mäßiges bis hohes toxisches Potential besitzt. Auf Grund der bisher nachgewiesenen niedrigen Konzentrationen der einzelnen materialbürtigen Verbindungen liegt die sich daraus ergebende Exposition für den Menschen unterhalb der TTC-Werte für die jeweilige Klasse. Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung als gering einzuschätzen.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Migrationsverhalten bekannter materialbürtiger Substanzen aus Kunststoffrohren, die in der Trinkwasserversorgung eingesetzt werden, zu charakterisieren. Speziell ging es dabei um Kunststoffrohre, die auf den letzten Metern ausgehend von den Hausanschlussleitungen und innerhalb der Gebäude bis zum Wasserhahn verlegt sind oder neu verlegt werden. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob weitere, bisher unbekannte Verbindungen aus den Kunststoffrohren in das Medium Trinkwasser diffundieren und gegebenenfalls mit zugesetzten Wasserinhaltsstoffen, wie zum Beispiel Desinfektionsmitteln zu Desinfektionsmittelnebenprodukten weiterreagieren.

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurde das Migrationsverhalten von sieben Substanzen mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung analysiert und mit den Ergebnissen nach genormten Prüfmethoden für organische Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-Prüfung) verglichen. Als Ursachen für die Kontamination sind neben dem wesentlich höheren und unvorteilhaften Oberflächen/ Volumenverhältnis der Rohrleitungen in Gebäuden im Vergleich zu den Dimensionen im Verteilungsnetz der Wasserversorger vor allem lange Stagnationszeiten, erheblich höhere Wassertemperaturen und eine große Vielfalt der im Einsatz befindlichen Materialien zu nennen [120]. Als Faktoren und dazugehörige Faktorstufen für die Beurteilung des Migrationsverhaltens wurden deshalb die Stagnationszeit (24 und 72 Stunden), die Wassertemperatur (30 °C und 40 °C) und die Konzentration des Desinfektionsmittels Chlordioxid im Trinkwasser (0,3 mg/l und 0,6 mg/l) ausgewählt. Die Messung eines Zentralpunktes war obligatorisch, um die Linearität in Variablenraum bei zwei Faktorenstufen zu überprüfen. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die KTW-Prüfung. Im Vergleich zur genormten Prüfmethode wurde hingegen kein deionisiertes Wasser sondern desinfiziertes Trinkwasser für die Durchführung der Experimente verwendet.

Das Migrationsverhalten wurde für die materialbürtigen Substanzen Methyl-*tert.*-butylether (MTBE), Ethyl-*tert.*-butylether (ETBE), Di-*tert.*-butylperoxid (DTBP), *tert.*-Butanol (TBA), Aceton, Toluol und 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP) ermittelt. Um der in der Praxis eingebauten Materialvielfalt an organischen Rohrleitungsmaterialien gerecht zu werden, wurden sowohl gewöhnliche Vollwandkunststoffrohre aus Polyethylen (PE-100) als auch auf chemisch und physikalischen Wege modifizierte Polyethylene (PE-Xa, PE-Xc

und PE-RT), die wiederum als Vollwandrohr oder Metall-Kunststoffverbundrohr eingesetzt werden, für die Untersuchungen herangezogen.

In Abhängigkeit von dem untersuchten Kunststoffrohr wurde eine unterschiedliche Anzahl von Migrationsprodukten nachgewiesen.

Aus den mittels Peroxiden chemisch vernetzten Polyethylenrohren (PE-Xa) wird auch TBA in das Wasser abgegeben, wenn nicht desinfiziertes Wasser mit dem Material in Kontakt kommt (nach KTW-Prüfung). Diese Substanz wurde deshalb nachgewiesen, da im Vergleich zu PE-100-Rohren die Polymerstruktur durch die Reaktion mit Peroxiden verändert wird. Weiterhin konnten die Verbindungen MTBE und DTBP in Wasserproben nachgewiesen werden, die mit diesem Kunststoffrohr (PE-Xa) in Kontakt standen. Alle drei Substanzen stellen Reaktions- und Nebenprodukte aus der Vernetzungsreaktion mit Peroxiden dar und besitzen dasselbe Migrationsverhalten. Der Übergang aus dem PE-Xa-Rohr in das Trinkwasser wird von den Haupteffekten der Faktoren Stagnationszeit und Wassertemperatur sowie einem 2-Faktor-Wechselwirkungseffekt dieser beiden Faktoren signifikant beeinflusst.

Aus dem auf physikalischem Wege vernetzten Polyethylenrohr (PE-Xc) konnten insgesamt vier der sieben untersuchten materialbürtigen Substanzen in den entsprechenden Wasserproben nachgewiesen werden, darunter ETBE, Aceton, Toluol und TBA. Quelle für den Nachweis der aromatischen Verbindung im Trinkwasser ist höchstwahrscheinlich der verwendete Klebstoff, der für den Zusammenschluss der verschiedenen Schichten in diesem Verbundrohr benötigt wird. Die Migration von Toluol wird am stärksten von der Wassertemperatur beeinflusst.

Das zweite untersuchte Verbundrohr (PE-RT), das aus Ethylen und 1-Octen Einheiten besteht, zeigt ähnliche Eigenschaften zum ersten genannten Verbundrohr im Bezug darauf, welche Substanzen aus dem Material in das Trinkwasser übergehen. So konnten ebenfalls Toluol und TBA nachgewiesen werden. Die Migration des Alkohols wird nur durch die Konzentration des Desinfektionsmittels Chlordioxid im Trinkwasser signifikant beeinflusst. Dagegen wird die ermittelte Konzentration der aromatischen Verbindung signifikant von der Wassertemperatur und der Stagnationszeit beeinflusst.

Aus den PE-100 Materialien des Herstellers 2 (PE-100 H2) gelangt im Rahmen der gezielten Einzelstoffanalyse nur die Substanz 2,4-Di-*tert.*-butylphenol (2,4-DTBP) in das

wässrige Medium. Die Migration dieses Abbauproduktes eines Antioxiationsmittels wird von den Haupteffekten der Faktoren Stagnationszeit, Wassertemperatur positiv und von der Konzentration des Desinfektionsmittels negativ beeinflusst. Positiv bedeutet, dass beim Übergang von der niedrigen zur hohen Faktorstufe sich die Konzentration des Migrationsproduktes im Trinkwasser erhöht. Im Gegensatz dazu wird der Übergang von 2,4-DTBP aus dem PE-100 Material des Herstellers 1 (PE-100 H1) nur signifikant von der Stagnationszeit beeinflusst. Weiterhin wurde die Substanz TBA in Wasserproben nachgewiesen, die mit diesem Rohr (PE-100 H1) in Kontakt standen. Den größten signifikanten Einfluss auf die gemessene Konzentration von TBA hat dabei das Desinfektionsmittel. Wird hingegen nicht desinfiziertes Wasser für diese Experimente verwendet, gelangt aus diesem Kunststoffrohr kein TBA in das wässrige Medium.

Die Überprüfung der Linearität im Variablenraum konnte für alle Substanzen mit einer Ausnahme (Toluol/ PE-Xc) erfolgreich nachgewiesen werden. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung das Migrationsverhalten für jede einzelne Substanz sehr detailliert beschrieben werden kann. Weiterhin ist es möglich, mit Hilfe der berechneten Regressionspolynome, die zu erwartenden Konzentrationen von Migrationsprodukten in den Grenzen der Faktorstufen erstmals theoretisch zu ermitteln. Die angegebenen Funktionen sind nur für das jeweilige Material gültig.

Mit Hilfe der Daten aus der LC-HRMS-Analyse konnten sehr viele bisher unbekannte materialbürtige Substanzen detektiert werden. Die anschließende Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse mit den Datensätzen offenbarte Gruppierungen und Zusammenhänge sowohl zwischen den Variablen/ Substanzen als auch den Objekten/ Rohrmaterialien untereinander. Zwei der insgesamt fünf Hauptkomponenten erklären jeweils 66,6 % der Gesamtvarianz der Variablen aus dem Datensatz im positiven Ionisationsmodus und 82,4 % der Gesamtvarianz der Variablen aus den erzeugten Daten im negativen Ionisationsmodus. Durch die Bestimmung der hochaufgelösten Masse jedes detektierten Analyten war es möglich, eine Summenformel vorzuschlagen, sowie in einigen Fällen eine Strukturformel für die unbekannten Substanzen zu benennen. Darüber hinaus konnten mono- und dichlorierte Analyten nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass die für die Desinfektion des Versuchswassers eingesetzte Chlordioxidlösung oder enthaltene Rückstände, zum Beispiel Chlor oder Hypochlorit-Ionen mit Migrationsprodukten aus dem Kunststoffrohrleitungen zu Transformationsprodukten bzw. DNPs weiterreagieren.

Eine wichtige Schlussfolgerung, die sich an dieses Ergebnis anschließt, ist die Frage nach der gesundheitlichen Relevanz der organischen Substanzen. Mit Hilfe des TTC-Konzepts konnte für die nachgewiesenen Migrationsprodukte aus der Non-Target-Analytik eine erste Abschätzung der Toxizität vorgenommen werden. Anhand der chemischen Struktur wurde ein Großteil der Migrationsprodukte in die Cramer-Klassen II und III eingeordnet, was einer mäßigen bis hohen Toxizität entspricht. Die durch die GC-MS-Screeninganalyse halbquantitativ ermittelten Konzentrationen der bereits bekannten Migrationsprodukte führen im Vergleich zu den jeweiligen Schwellenwerten der Cramer-Klassen zu dem Ergebnis, dass die Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Gefährdung als gering anzusehen ist.

Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen des Trinkwassers, hervorgerufen durch das eingebaute Rohrleitungsmaterial, sind nach wie vor Gesprächsthema in den Fachverbänden, bei den Wasserversorgern und dem Sanitärhandwerk in Deutschland. Denn unabhängig von einer möglichen gesundheitlichen Relevanz der neuen detektierten Migrationsprodukte aus der LC-HRMS-Analyse ist die Tatsache, dass nach §17 der Trinkwasserverordnung Werkstoffe den Geruch oder Geschmack des Trinkwassers nicht nachteilig verändern dürfen [9].

Auf europäischer Ebene ist ein einheitliches Vorgehen in Bezug auf die Prüfung der Materialien im Kontakt mit Trinkwasser, eine Eignungsprüfung der Zertifizierungs- und Prüfstellen, die Festlegung von Prüfparametern und deren Grenzwerten sowie die Eigen- und Fremdüberwachung der Hersteller unumgänglich [121]. Auch im Evaluierungsbericht der EG-Trinkwasserrichtlinie wird die Problematik derzeit intensiv diskutiert.

Literaturverzeichnis

- [1] Frontinus-Gesellschaft, *Die Wasserversorgung antiker Städte: Mensch und Wasser, Mitteleuropa, Thermen, Bau/Materialien, Hygiene*, von Zabern, Mainz am Rhein **1988**.
- [2] E. Strauchenbruch, *Lucas Cranach der Jüngere: Ein Meister im Dienst der Reformation*, 1. Auflage, Drei Kastanien Verlag, Wittenberg **2015**.
- [3] Umweltbundesamt, *Deutsches Trinkwasser erhält wieder die Note „sehr gut“: Grenzwerte nur selten überschritten – Nitrat könnte Kostentreiber für manche Wasserwerke werden*, Dessau-Roßlau **2015**.
- [4] Umweltbundesamt, *Trinkwasser: Auf die letzten Meter kommt es an! : Trinkwasserverordnung geändert – Leitungen und Armaturen werden noch sicherer*, Dessau-Roßlau **2012**.
- [5] A. J. Whelton, A. M. Dietrich, D. L. Gallagher, Contaminant Diffusion, Solubility, and Material Property Differences between HDPE and PEX Potable Water Pipes. *J. Environ. Eng.* **2010**, 136 (2), 227–237.
- [6] S. T. Ryssel, E. Arvin, H.-C. H. Lützhöft, M. E. Olsson, Z. Procházková, H.-J. Albrechtsen, Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. *Water research* **2015**, 81, 269–278.
- [7] S. Bähring SHK Thüringen, *Materialien in der Trinkwasserinstallation*. E-Mail, Erfurt **2015**.
- [8] V. Dähnert, Das Wasser stinkt - wieder neue Rohre für Gispersleben. *Thüringer Allgemeine*, 30.07.2010.
- [9] Bundesministerium für Gesundheit, *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch: Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001* **2013**.
- [10] Umweltbundesamt, *Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-Leitlinie)* **2008**.

- [11] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., *Arbeitsblatt W 270 Vermehrung von Mikroorganismen auf Werkstoffen für den Trinkwasserbereich - Prüfung und Bewertung*, Bonn **2007**.
- [12] DIN EN 12873-1, *Einfluss von Materialien auf Trinkwasser - Einfluss infolge der Migration - Teil 1: Prüfverfahren für fabrikmäßig hergestellte Produkte aus oder mit organischen oder glasartigen Materialien (Emails/Emailierungen)*, Beuth Verlag, Berlin **2014**.
- [13] DIN EN 12873-2, *Einfluss von Materialien auf Trinkwasser - Einfluss infolge der Migration - Teil 2: Prüfverfahren für vor Ort aufgebrachte nicht metallische und nicht zementgebundene Materialien*, Beuth Verlag, Berlin **2005**.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin **2007**.
- [15] W. Roeske, *Schwimm- und Badebeckenwasser: Anforderungen - Aufbereitung - Untersuchung*, Roeske Verlag, Günzburg **2010**.
- [16] W. Yu, T. Reitberger, T. Hjertberg, J. Oderkerk, F. R. Costa, V. Englund, U. W. Gedde, Chlorine dioxide resistance of different phenolic antioxidants in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *111*, 1–6.
- [17] R. Sadiq, M. J. Rodriguez, Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *The Science of the total environment* **2004**, *321 (1-3)*, 21–46.
- [18] Małgorzata Dębiak, *Gesundheitliche Bewertung von Desinfektions-nebenprodukten*. http://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Veranstaltungen/pdf/2015/150209/150209-09_Debiak.pdf?__blob=publicationFile&v=2. Zugriff: 16.01.2016.
- [19] W. Roeske, *Trinkwasserdesinfektion: Grundlagen, Verfahren, Anlagen, Geräte, Mikrobiologie, Chlorung, Ozonung, UV-Bestrahlung, Membranfiltration, Qualitätssicherung*, 2. Auflage, Oldenburg Industrieverl., München **2007**.

- [20] Umweltbundesamt, *Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren*.
http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/481/dokumente/17_aenderung_aufbereitungsstoffe_desinfektionsverfahren_11_trinkwv_11_2012.pdf.
2012. Zugriff: 28.09.2015.
- [21] H. V. Pechmann, Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31 (3), 2640–2646.
- [22] L. L. Böhm, Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung. *Angew. Chem.* **2003**, 115 (41), 5162–5183.
- [23] Umweltbundesamt, *Kunststoffe – Produktion, Verwendung und Verwertung*.
<http://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle>. 2015. Zugriff: 30.09.2015.
- [24] PlasticsEurope Deutschland e.V., *Studie zu Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland*.
<http://www.plasticseurope.de/Document/studie-zu-produktion-verarbeitung-und-verwertung-von-kunststoffen-in-deutschland-2013---kurzfassung.aspx?Page=SEARCH&FolID=2>. 2013. Zugriff: 28.09.2015.
- [25] A. J. Whelton, A. M. Dietrich, D. L. Gallagher, Impact of Chlorinated Water Exposure on Contaminant Transport and Surface and Bulk Properties of High-Density Polyethylene and Cross-Linked Polyethylene Potable Water Pipes. *J. Environ. Eng.* **2011**, 137 (7), 559–568.
- [26] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V., *Wasserfakten im Überblick*.
[https://www.bdew.de/internet.nsf/id/C125783000558C9FC125766C0003CBAF/\\$file/Wasserfakten%20-%20%C3%96ffentlicher%20Bereich%20Mai%202015.pdf](https://www.bdew.de/internet.nsf/id/C125783000558C9FC125766C0003CBAF/$file/Wasserfakten%20-%20%C3%96ffentlicher%20Bereich%20Mai%202015.pdf).
2015. Zugriff: 28.09.2015.
- [27] Kunststoffrohrverband e.V., *Wissensportal für Kunststoffrohrsysteme*.
<http://www.wipo.krv.de/grundwissen/kunststofftypen/thermoplaste/polyethylen->

- pe/klassifizierung-der-unterschiedlichen-polyethylentypen.html. 2015. Zugriff: 28.09.2015.
- [28] C. Berger, A. Bockenheimer, Lebensdauerabschätzung an Kunststoffrohren mittels Zeitstand-Innendruckversuch. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2007**, 38 (5), 418–422.
- [29] H. Krietenbrink, R. Kloth, 100 Jahre Nutzungsdauer von PE-Rohrsystemen in der Wasserversorgung. *3 R International* **2004**, 43, 576–582.
- [30] A. J. Peacock, The chemistry of polyethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2007**, 41 (4), 285–323.
- [31] A. J. Whelton, T. Nguyen, Contaminant Migration From Polymeric Pipes Used in Buried Potable Water Distribution Systems: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2013**, 43 (7), 679–751.
- [32] U. Radtke, *Das ABC der Flächenheizung und Flächenkühlung: Ein Kompendium für Architekten, Bau- u. Heiztechnik-Planer das SHK-Fachhandwerk sowie das Estrich- u. Fliesenleger-Handwerk*, 1. Auflage, Heizungs-Journal-Verl.-GmbH, Winnenden/Württ. **2005**.
- [33] Rauch W., *Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Rohren aus peroxidisch vernetzten Polyethylen*, Erlangen **2007**.
- [34] H. Waller, Systematische Untersuchungen an Schweißverbindungen aus peroxidisch vernetztem Polyethylen. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2000**, 31 (1), 38–47.
- [35] R. Patterson, A. Kandelbauer, U. Müller, H. Lammer, in *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier **2014**, 697–737.
- [36] A. Keller, G. Ungar, Radiation effects and crystallinity in polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1983**, 22 (1-2), 155–181.
- [37] D. Schramm, *PE-RT: A New Class of Polyethylene for Industrial Pipes*. 25th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Hamburg **2006**.

- [38] Kunststoffrohrverband e.V., *Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit: PE-RT*. <http://www.krv.de/anwendungen/haustechnik/werkstoffe/281-polyethylen-erhoeh-temperaturbestigke-keit-pe-rt.html>. 2015.
- [39] M. S. Tswett, Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls. *Ber. dtsch. bot. Ges.* **1906**, 24, 384–393.
- [40] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, A new form of chromatogram employing two liquid phases. *Biochem. J.* **1941**, 35 (12), 1358–1368.
- [41] Nobel Prize for Chemistry for 1952: Dr. A. J. P. Martin, Dr. R. L. M. Synge. *Nature* **1952**, 170 (4333), p. 826.
- [42] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 4. Auflage, Wiley, Weinheim **2004**.
- [43] H. Kienitz, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- [44] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [45] R. E. Ardrey, D. J. Ando, *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry: An Introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK **2003**.
- [46] A. Gomez, K. Tang, Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Physics of Fluids* **1994**, 6 (1), 404–414.
- [47] D. Brendel, D. A. Skoog, S. Hoffstetter-Kuhn, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg **2013**.
- [48] S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, Truly “exact” mass: Elemental composition can be determined uniquely from molecular mass measurement at ~0.1 mDa accuracy for molecules up to ~500 Da. *International Journal of Mass Spectrometry* **2006**, 251 (2-3), 260–265.
- [49] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern: eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.

- [50] G. Schwedt, C. Vogt, *Analytische Trennmethoden*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [51] H.-J. Hübschmann, *Handbuch der GC/MS: Grundlagen und Anwendung*, VCH, Weinheim **1996**.
- [52] A. C. Soria, M. J. García-Sarrió, M. L. Sanz, Volatile sampling by headspace techniques. *Trends in Analytical Chemistry* **2015**, *71*, 85–99.
- [53] L. Zoccolillo, L. Amendola, C. Cafaro, S. Insogna, Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1077* (2), 181–187.
- [54] K. Cammann (Ed.), *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg **2001**.
- [55] J. Einax, H. Zwanziger, S. Geiß, *Chemometrics in environmental analysis*, VCH, Weinheim **1997**.
- [56] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer, Berlin **2001**.
- [57] S. Wold, M. Sjöström, Chemometrics, present and future success **1998**, *44* (1-2), 3–14.
- [58] S. Wold, Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1995**, *30* (1), 109–115.
- [59] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 5. Auflage, Hanser, München **2008**.
- [60] E. Scheffler, *Statistische Versuchsplanung und -auswertung*, 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart **1997**.
- [61] R. A. Fischer, *The Design of Experiments*, 2. Auflage, Oliver and Boyd, London Edinburgh **1937**.

- [62] J. W. Einax, U. Baltes, P. Koscielniak, Empirische Modellierung von Interferenzeffekten bei der flammenphotometrischen Kalium- und Natriumbestimmung in der Wasseranalytik. *Z. gesamte Hyg.* **1989**, 35 (4), 211–214.
- [63] S. Kromidas, J. S. Morkowski, *Validierung in der Analytik*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [64] L. Sachs, J. Hedderich, *Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R ; mit 180 Tabellen*, 12. Auflage, Springer, Berlin **2006**.
- [65] G. Box, K. Wilson, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* **1951**, 13 (1), 1–45.
- [66] K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber, Backhaus-Erichson-Plinke-Weiber, *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung ; [Extras im Web]*, 13. Auflage, Springer, Berlin **2011**.
- [67] J. Muncke, in *Toxicants in Food Packaging and Household Plastics: Exposure and Health Risks to Consumers* (Ed.: S. M. Snedeker), Springer London, London, s.l. **2014**, 265–297.
- [68] European Food Safety Authority, *EFSA gibt Hinweise zur möglichen Anwendung des TTC-Konzepts bei der Risikobewertung von chemischen Stoffen* **2012**.
- [69] J. P. Frawley, Scientific evidence and common sense as a basis for food-packaging regulations. *Food and Cosmetics Toxicology* **1967**, 5, 293–308.
- [70] G. M. Cramer, R. A. Ford, R. L. Hall, Estimation of toxic hazard—A decision tree approach. *Food and Cosmetics Toxicology* **1976**, 16 (3), 255–276.
- [71] I. C. Munro, R. A. Ford, E. Kennepohl, J. G. Sprenger, Correlation of structural class with no-observed-effect levels: A proposal for establishing a threshold of concern. *Food and Chemical Toxicology* **1996**, 34 (9), 829–867.
- [72] I. C. Munro, Safety assessment procedures for indirect food additives: An overview. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **1990**, 12 (1), 2–12.

- [73] I. Tluczkiewicz, H. E. Buist, M. T. Martin, I. Mangelsdorf, S. E. Escher, Improvement of the Cramer classification for oral exposure using the database TTC RepDose - A strategy description. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2011**, *61* (3), 340–350.
- [74] A. Feigenbaum, R. Pinalli, M. Giannetto, S. Barlow, Reliability of the TTC approach: learning from inclusion of pesticide active substances in the supporting database. *Food and Chemical Toxicology* **2015**, *75*, 24–38.
- [75] H. Kalkhof, M. Herzler, R. Stahlmann, U. Gundert-Remy, Threshold of toxicological concern values for non-genotoxic effects in industrial chemicals: re-evaluation of the Cramer classification. *Archives of toxicology* **2012**, *86* (1), 17–25.
- [76] European Food Safety Authority, Scientific Opinion on Exploring options for providing advice about possible human health risks based on the concept of Threshold of Toxicological Concern (TTC). *EFSA Journal* **2012**, *10* (7), 2750.
- [77] R. Kroes, A. Renwick, M. Cheeseman, J. Kleiner, I. Mangelsdorf, A. Piersma, B. Schilter et al., Structure-based thresholds of toxicological concern (TTC): Guidance for application to substances present at low levels in the diet. *Food and Chemical Toxicology* **2004**, *42* (1), 65–83.
- [78] Ideaconsult Ltd., *Toxtree - Toxic Hazard Estimation by decision tree approach*, Joint Research Centre **2015**.
- [79] DIN 32645, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Beuth Verlag, Berlin **2008**.
- [80] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [81] DIN 38402-1, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 1: Angabe von Analyseenergebnissen (A 1)*, Beuth Verlag, Berlin **2011**.

- [82] K. Danzer, *Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2007**.
- [83] S. Möller, *Grenzen der Aus- und Bewertung von Umweltdaten mit der Faktorenanalyse am Beispiel von Saalesedimenten*. Dissertation, Jena **2014**.
- [84] V. Neitzel, Zum Problem der Verarbeitung von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze. *Vom Wasser* **1996** (87), 223–234.
- [85] DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*, Beuth Verlag, Berlin **2015**.
- [86] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie: Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [87] V. Lund, M. Anderson-Glenna, I. Skjevrak, I.-L. Steffensen, Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality. *Journal of water and health* **2011**, 9 (3), 483–497.
- [88] M. Roth, *Hygienische Beurteilung von vernetzten und unvernetzten Polyethylenrohren unter praxisnahen Versuchsbedingungen*. Masterarbeit, Weimar **2014**.
- [89] K. M. Kelley, A. C. Stenson, R. Dey, A. J. Whelton, Release of drinking water contaminants and odor impacts caused by green building cross-linked polyethylene (PEX) plumbing systems. *Water research* **2014**, 67, 19–32.
- [90] DIN EN 1622, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Geruchsschwellenwerts (TON) und des Geschmacksschwellenwerts (TFN)*, Beuth Verlag, Berlin **2006**.

- [91] A. Koch, *Gaschromatographische Verfahren zum Nachweis der Freisetzung von Inhaltsstoffen aus Polymermaterialien im Trinkwasserkontakt*. Techn. Univ. Clausthal, 2004, Der Andere Verl., Osnabrück **2004**.
- [92] I. Skjevrak, A. Due, K. O. Gjerstad, H. Herikstad, Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water research* **2003**, 37 (8), 1912–1920.
- [93] D. Brocca, E. Arvin, H. Mosbæk, Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water research* **2002**, 36 (15), 3675–3680.
- [94] EN 1484, *Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*, Beuth Verlag, Berlin **1997**.
- [95] DIN EN 15768, *Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch - Identifizierung mittels GC-MS von durch Wasser auslaugbaren organischen Substanzen*, Beuth Verlag, Berlin **2015**.
- [96] A. Müller, W. Schulz, W. Ruck, W. H. Weber, A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis. *Chemosphere* **2011**, 85 (8), 1211–1219.
- [97] M. Letzel, U. Dünnebier, F. Lesske, M. Luthardt, W. Schulz, M. Sengl, W. Weber, T. Letzel, RiSKWa-Querschnittsthema "Non-Target Analytik und Datenbanken". *Vom Wasser* **2014**, 112 (2), 46–49.
- [98] T. Letzel, Non-target Screening, Suspected-Target Screening und Target Screening - von Technologien und Philosophien, von Datenbanken und vom Handwerk (molekülgenaue Detektivarbeit). *Labor and More* **2013** (4), 30–35.
- [99] StatSoft, *STATISTICA für Windows Version 6.0*, StatSoft Inc. **2004**.

- [100] Thüringer Landesamt für Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz, *Fachinformation zur Bewertung von tertiär-Butanol (TBA) und 2,4-Ditertiär-butylphenol (2,4-DTBP) im Trinkwasser vom 3. November 2010*, Bad Langensalza **2010**.
- [101] A. van Wezel, L. Puijker, C. Vink, A. Versteegh, P. de Voogt, Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. *Chemosphere* **2009**, 76 (5), 672–676.
- [102] R. Gächter, H. Müller, *Taschenbuch der Kunststoff-Additive: Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe*, 3. Auflage, Hanser, München **1990**.
- [103] T. C. Schmidt, M. Schirmer, H. Weiss, S. B. Haderlein, Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface. *Journal of contaminant hydrology* **2004**, 70 (3-4), 173–203.
- [104] T. Yamamoto, Minoru, Y. Kazuma, Influence of antioxidative hindered phenols on the taste of beverages in the presence of free chlorine. *FSTR* **2009**, 15 (5), 491–498.
- [105] E. Reingruber, M. Himmelsbach, C. Sauer, W. Buchberger, Identification of degradation products of antioxidants in polyolefins by liquid chromatography combined with atmospheric pressure photoionisation mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95 (5), 740–745.
- [106] Europäische Kommission, *Verordnung (EU) Nr. 10/2011 Der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen: Verordnung (EU) Nr. 10/2011* **2011**.
- [107] R. Rodil, J. B. Quintana, R. Cela, Oxidation of synthetic phenolic antioxidants during water chlorination. *Journal of hazardous materials* **2012**, 199-200, 73–81.

- [108] D. Löschner, T. Rapp, F.-U. Schlosser, R. Schuster, E. Stottmeister, S. Zander, Experience with the application of the draft European Standard prEN 15768 to the identification of leachable organic substances from materials in contact with drinking water by GC-MS. *Anal. Methods* **2011**, 3 (11), p. 2547.
- [109] Umweltbundesamt, *Liste nach GOW bewerteten Stoffe*.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_2.pdf. 2015. Zugriff: 01.12.2015.
- [110] W. F. Young, H. Horth, R. Crane, T. Ogden, M. Arnott, Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water research* **1996**, 30 (2), 331–340.
- [111] J. D. Prah, G. M. Goldstein, R. Devlin, D. Otto, D. Ashley, D. House, K. L. Cohen et al., Sensory, Symptomatic, Inflammatory, and Ocular Responses to and the Metabolism of Methyl Tertiary Butyl Ether in a Controlled Human Exposure Experiment. *Inhalation Toxicology* **1994**, 6 (6), 521–538.
- [112] US EPA, *The report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline*, Washington **1999**.
- [113] E. Reingruber, W. Buchberger, Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products. *Journal of Separation Science* **2010**, 33 (22), 3463–3475.
- [114] L. Coulier, H. G. Orbons, R. Rijk, Analytical protocol to study the food safety of (multiple-)recycled high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) crates: Influence of recycling on the migration and formation of degradation products. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92 (11), 2016–2025.
- [115] M. Himmelsbach, W. Buchberger, E. Reingruber, Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94 (8), 1213–1219.

- [116] P. Herzsprung, N. Hertkorn, W. v. Tümping, M. Harir, K. Frieze, P. Schmitt-Kopplin, Understanding molecular formula assignment of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry data of natural organic matter from a chemical point of view. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2014**, 406 (30), 7977–7987.
- [117] P. Herzsprung, W. v. Tümping, N. Hertkorn, M. Harir, K. Frieze, P. Schmitt-Kopplin, High-field FTICR-MS data evaluation of natural organic matter: are CHON₅S₂ molecular class formulas assigned to (13)C isotopic m/z and in reality CHO components? *Analytical chemistry* **2015**, 87 (19), 9563–9566.
- [118] A. Krause, *Hydrothermale Carbonisierung organischer Reststoffe - Machbarkeitsbetrachtung der technischen Realisierungsmöglichkeiten in der Region Kagera/Tansania*. Diplomarbeit, Berlin **2010**.
- [119] M. Reichenbächer, J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen: Ein Übungsbuch*, B.G. Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden **2007**.
- [120] Bekanntmachung des Umweltbundesamtes, Beurteilung materialbürtiger Kontaminationen des Trinkwassers. Empfehlung des Umweltbundesamtes (UBA) nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt. *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz* **2014**, 57 (8), 998–1001.
- [121] C. Castell-Exner DVGW, *Materialien und Produkte im Kontakt mit Trinkwasser – eine europäische Lösung ist dringend nötig*. <http://www.energie-wasser-praxis.de/neuigkeiten/detail/artikel/materialien-und-produkte-im-kontakt-mit-trinkwasser-eine-europaeische-loesung-ist-dringend-noetig/>. 2015. Zugriff: 15.12.2015.

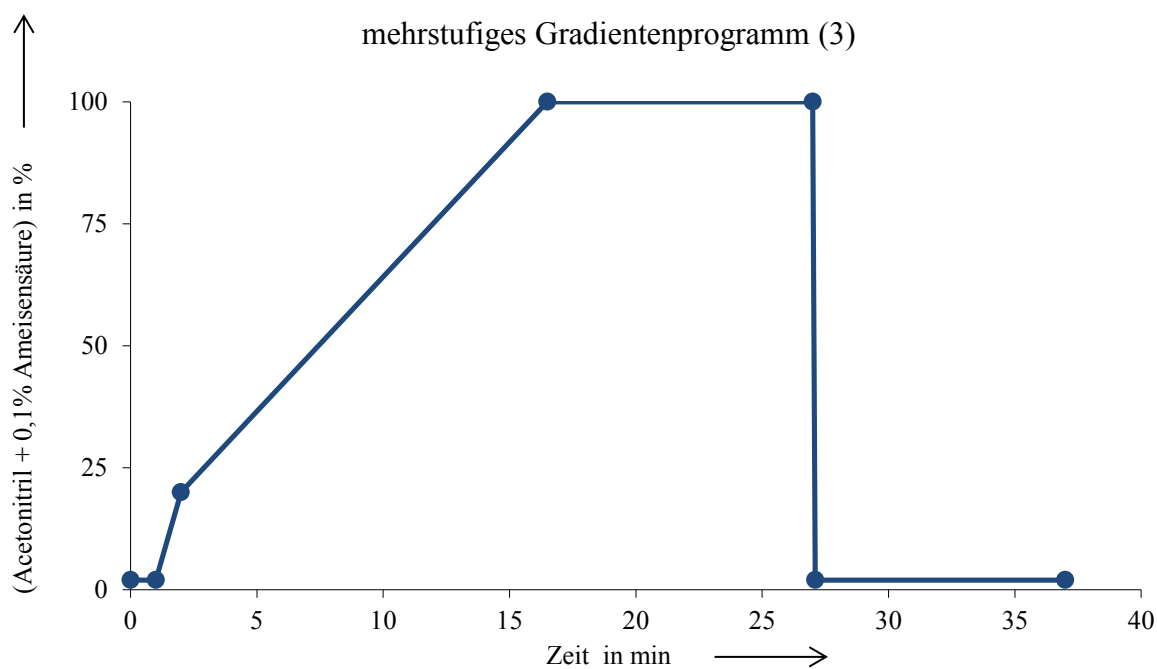
Anhang

A1: Massenübergänge der detektierten Substanzen mittels GC-MS-MS. Der erste Übergang wurde für die Quantifizierung herangezogen.

Substanz	M in g/mol	Vorläufer-Ion in amu	Produkt-Ion in amu	Kollisionsenergie in eV
2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-Benzochinon	164,20	164	121	10
		164	77	30
2- <i>tert.</i> -Butylphenol	150,22	150	135	10
		150	107	20
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	150,22	150	135	10
		150	107	30
2-Chlor-4- <i>tert.</i> -butylphenol	184,66	184	169	15
		184	141	25
2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol	206,32	206	191	15
		206	57	35

A2: Gradientenprogramme für die Methoden in der HS-GC-MS (1), GC-MS-MS (2)
und LC-HRMS (3)

Temperaturprogramm (1)	Anfangstemperatur 35 °C für 5 min Heizrate: 10 °C/ min auf 45 °C Isotherme für 9 min bei 45 °C Heizrate: 5 °C/ min auf 120 °C Endtemperatur 120 °C für 2 min
Temperaturprogramm (2)	Anfangstemperatur 35 °C für 4 min Heizrate: 8 °C/ min auf 280 °C Endtemperatur 280 °C für 2 min



A3: Messwerttabelle der TOC-Werte. Bestimmung unter genormten Bedingungen
(KTW-Prüfung) mit Blindwertabzug

Kunststoffmaterial	TOC in mg/l		
	1. Migrationsphase	2. Migrationsphase	3. Migrationsphase
PE-Xa	$0,30 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,05$
PE-Xc	$0,29 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$
PE-RT	$0,24 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,05$
PE-100 H1	$0,47 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,05$
PE-100 H2	$0,26 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,05$

A4: Messwerttabellen von MTBE, DTBP und TBA aus Proben im Kontakt mit PE-Xa-Rohren

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	MTBE in µg/l
1	30	24	0,30	1,2 ± 0,7
2	40	24	0,30	2,1 ± 0,7
3	30	96	0,30	1,3 ± 0,7
4	40	96	0,30	10,8 ± 0,6
5	30	24	0,60	1,2 ± 0,7
6	40	24	0,60	2,9 ± 0,7
7	30	96	0,60	5,0 ± 0,6
8	40	96	0,60	8,9 ± 0,6
9	35	60	0,45	1,9 ± 0,7

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	DTBP in µg/l
1	30	24	0,30	n.n.
2	40	24	0,30	0,6 ± 0,1
3	30	96	0,30	0,4 ± 0,1
4	40	96	0,30	1,7 ± 0,1
5	30	24	0,60	n.n.
6	40	24	0,60	0,7 ± 0,1
7	30	96	0,60	n.n.
8	40	96	0,60	1,6 ± 0,1
9	35	60	0,45	0,7 ± 0,1

Fortsetzung A4

Versuchsnummer	Wassertemperatur	Stagnationszeit	ClO ₂	TBA
	in °C	in h	in mg/l	in µg/l
1	30	24	0,30	57 ± 7
2	40	24	0,30	113 ± 11
3	30	96	0,30	58 ± 8
4	40	96	0,30	629 ± 65
5	30	24	0,60	61 ± 8
6	40	24	0,60	167 ± 16
7	30	96	0,60	251 ± 36
8	40	96	0,60	463 ± 47
9	35	60	0,45	72 ± 14

A5: Messwerttabellen von ETBE, TBA, Aceton und Toluol aus Proben in Kontakt mit PE-Xc-Rohren

Versuchs- nummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	Aceton in µg/l	ETBE in µg/l
1	30	24	0,30	n.n.	n.n.
2	40	24	0,30	5,4 ± 1,1	0,2 ± 0,1
3	30	96	0,30	9,1 ± 1,0	0,3 ± 0,1
4	40	96	0,30	13,8 ± 1,0	0,6 ± 0,1
5	30	24	0,60	n.n.	n.n.
6	40	24	0,60	5,5 ± 1,0	0,2 ± 0,1
7	30	96	0,60	10,9 ± 1,0	0,3 ± 0,1
8	40	96	0,60	13,7 ± 1,0	0,7 ± 0,1
9	35	60	0,45	7,9 ± 1,1	0,2 ± 0,1

Versuchs- nummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	TBA in µg/l	Toluol in µg/l
1	30	24	0,30	3,6 ± 0,8	0,2 ± 0,1
2	40	24	0,30	9,2 ± 0,8	0,3 ± 0,1
3	30	96	0,30	11,7 ± 0,8	0,5 ± 0,1
4	40	96	0,30	23,6 ± 0,9	0,7 ± 0,1
5	30	24	0,60	10,5 ± 0,8	0,2 ± 0,1
6	40	24	0,60	14,5 ± 0,8	0,3 ± 0,1
7	30	96	0,60	17,1 ± 0,9	0,5 ± 0,1
8	40	96	0,60	36,4 ± 1,8	0,6 ± 0,1
9	35	60	0,45	12,7 ± 2,0	0,1 ± 0,1

A6: Messwerttabellen von TBA, Toluol und 2,4-DTBP aus Proben in Kontakt mit PE-RT-Rohren.

Versuchs- nummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	TBA in µg/l	Toluol in µg/l
1	30	24	0,30	7,4 ± 0,8	0,6 ± 0,3
2	40	24	0,30	6,9 ± 0,7	2,4 ± 0,4
3	30	96	0,30	6,2 ± 0,8	1,0 ± 0,3
4	40	96	0,30	6,8 ± 0,7	3,4 ± 0,4
5	30	24	0,60	9,7 ± 0,7	0,5 ± 0,3
6	40	24	0,60	9,8 ± 0,7	3,0 ± 0,4
7	30	96	0,60	9,8 ± 0,7	1,0 ± 0,3
8	40	96	0,60	11,7 ± 0,7	3,1 ± 0,4
9	35	60	0,45	7,7 ± 2,5	1,3 ± 0,5

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	2,4-DTBP in µg/l
2	40	24	0,30	1,05 ± 0,08
4	40	96	0,30	1,43 ± 0,07
6	40	24	0,60	0,82 ± 0,08
8	40	96	0,60	1,01 ± 0,08
9	35	60	0,45	0,83 ± 0,08

A7: Messwerttabellen von TBA und 2,4-DTBP aus Proben in Kontakt mit PE-100-Rohren.

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	TBA in µg/l (PE-100 H1)
1	30	24	0,30	3,8 ± 0,9
2	40	24	0,30	5,2 ± 0,9
3	30	96	0,30	4,2 ± 0,9
4	40	96	0,30	7,4 ± 0,9
5	30	24	0,60	6,5 ± 0,9
6	40	24	0,60	8,8 ± 0,9
7	30	96	0,60	7,7 ± 0,9
8	40	96	0,60	11,7 ± 0,9
9	35	60	0,45	5,5 ± 3,6

Versuchsnummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	TBA in µg/l (PE-100 H2)
2	40	24	0,30	2,4 ± 0,8
4	40	96	0,30	2,7 ± 0,8
6	40	24	0,60	6,8 ± 0,9
8	40	96	0,60	6,2 ± 0,9

Fortsetzung A7

Versuchs- nummer	Wassertemperatur in °C	Stagnationszeit in h	ClO ₂ in mg/l	2,4-DTBP in µg/l (PE-100 H1)	2,4-DTBP in µg/l (PE-100 H2)
1	30	24	0,30	1,34 ± 0,09	0,15 ± 0,10
2	40	24	0,30	1,74 ± 0,21	0,38 ± 0,24
3	30	96	0,30	2,13 ± 0,08	0,26 ± 0,10
4	40	96	0,30	1,91 ± 0,23	0,48 ± 0,23
5	30	24	0,60	0,56 ± 0,08	0,13 ± 0,10
6	40	24	0,60	1,62 ± 0,21	0,23 ± 0,11
7	30	96	0,60	1,57 ± 0,09	0,27 ± 0,10
8	40	96	0,60	1,80 ± 0,22	0,44 ± 0,23
9	35	60	0,45	1,60 ± 0,06	0,36 ± 0,17

A8: Messwerttabelle der TOC-Konzentrationen. Ohne Berücksichtigung des Blindwertes.

Versuchsnummer	TOC in mg/l (PE-Xa)	TOC in mg/l (PE-Xc)	TOC in mg/l (PE-RT)	TOC in mg/l (PE-100 H1)	TOC in mg/l (PE-100 H2)
1	1,2 ± 0,1	0,70 ± 0,09	0,86 ± 0,06	1,1 ± 0,1	0,86 ± 0,06
2	1,1 ± 0,1	0,78 ± 0,08	0,90 ± 0,06	1,9 ± 0,1	0,88 ± 0,07
3	1,1 ± 0,1	0,80 ± 0,09	0,88 ± 0,06	1,6 ± 0,1	0,94 ± 0,06
4	1,7 ± 0,1	0,97 ± 0,07	1,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
5	1,3 ± 0,1	0,73 ± 0,09	0,86 ± 0,06	1,3 ± 0,1	0,89 ± 0,06
6	1,3 ± 0,1	0,82 ± 0,08	0,95 ± 0,06	2,1 ± 0,1	0,87 ± 0,07
7	1,4 ± 0,1	0,74 ± 0,09	0,92 ± 0,06	1,5 ± 0,1	0,96 ± 0,06
8	1,9 ± 0,1	0,94 ± 0,07	1,1 ± 0,1	2,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1
9	1,1 ± 0,1	0,90 ± 0,07	0,94 ± 0,08	1,3 ± 0,1	0,97 ± 0,03

A9: Übersichtstabelle über die ermittelten TON (quantitativ und qualitativ) und dem Geschmack der Proben nach Kontakt mit den Rohren (Untersuchungen nach SVP).

Versuchs- nummer	Wasser- temperatur in °C	Stagnations- zeit in h	ClO ₂ in mg/l	PE-Xa			PE-Xc		
				TON	Geruch	Geschmack	TON	Geruch	Geschmack
1	30	24	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund	1	schwach aromatisch	schwach süßlich
2	40	24	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund	2	stark aromatisch	schwach süßlich
3	30	96	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund	2	schwach aromatisch	schwach süßlich
4	40	96	0,30	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	3	stark aromatisch	stark süßlich
5	30	24	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund	3	schwach aromatisch	schwach süßlich
6	40	24	0,60	1	schwach aromatisch	ohne Befund	3	stark aromatisch	schwach süßlich
7	30	96	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund	2	schwach aromatisch	schwach süßlich
8	40	96	0,60	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	3	stark aromatisch	stark süßlich
9	35	60	0,45	< 1	ohne Befund	ohne Befund	1	ohne Befund	schwach süßlich

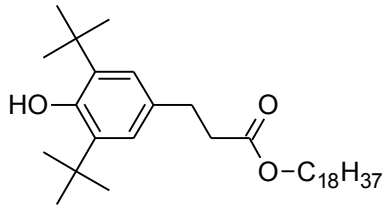
Fortsetzung A9

Versuchs- nummer	Wasser- temperatur in °C	Stagnations- zeit in h	ClO ₂ in mg/l	PE-100 H1			PE-100 H2		
				TON	Geruch	Geschmack	TON	Geruch	Geschmack
1	30	24	0,30	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
2	40	24	0,30	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
3	30	96	0,30	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
4	40	96	0,30	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
5	30	24	0,60	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
6	40	24	0,60	1	schwach aromatisch	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
7	30	96	0,60	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
8	40	96	0,60	1	schwach aromatisch	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund
9	35	60	0,45	< 1	ohne Befund	schwach süßlich	< 1	ohne Befund	ohne Befund

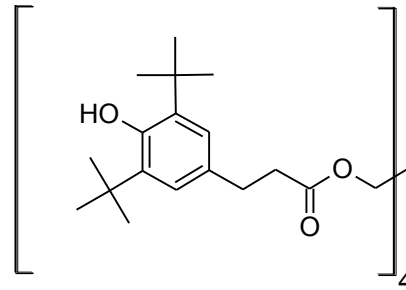
Fortsetzung A9

Versuchs- nummer	Wasser- temperatur in °C	Stagnations- zeit in h	ClO ₂ in mg/l	PE-RT		
				TON	Geschmack	Geruch
1	30	24	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund
2	40	24	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund
3	30	96	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund
4	40	96	0,30	< 1	ohne Befund	ohne Befund
5	30	24	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund
6	40	24	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund
7	30	96	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund
8	40	96	0,60	< 1	ohne Befund	ohne Befund
9	35	60	0,45	< 1	ohne Befund	ohne Befund

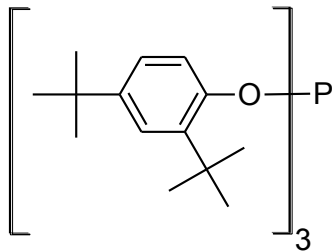
A10: Strukturformeln von Additiven, die häufig im Herstellungsprozess von Polyethylenrohren eingesetzt werden. Handelsname: Irganox® 1076 (1), Irganox® 1010 (2) und Irgafos® 168.



(1)

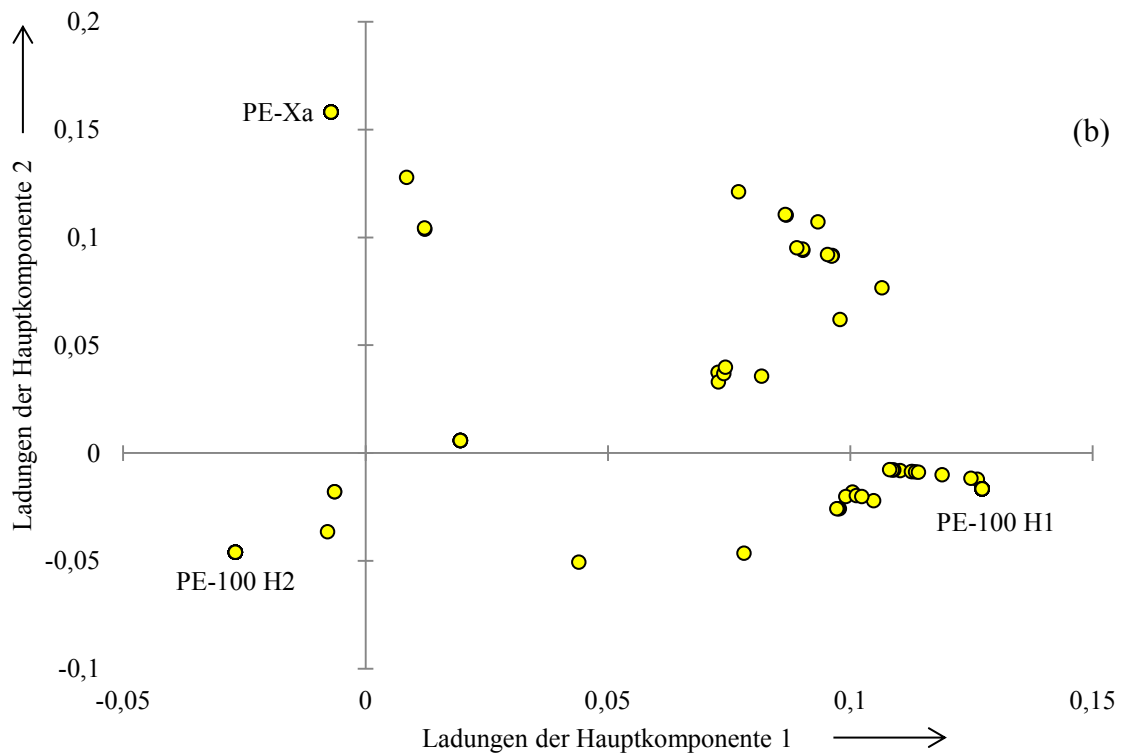
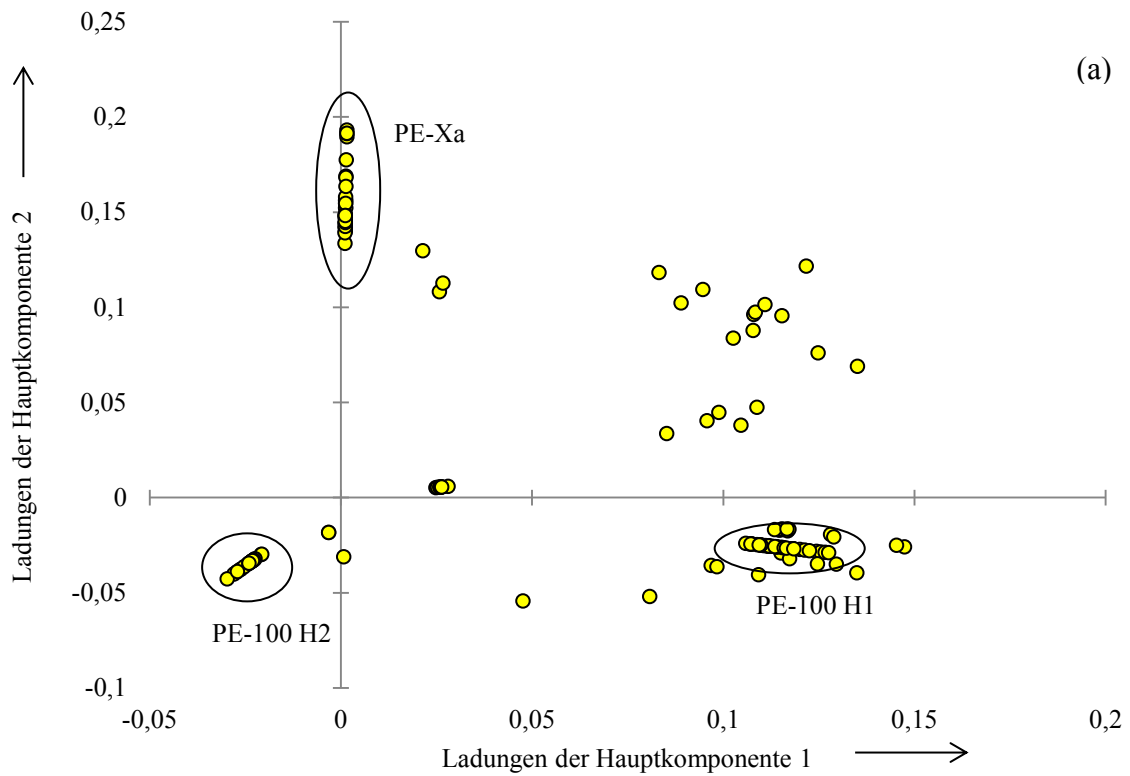


(2)

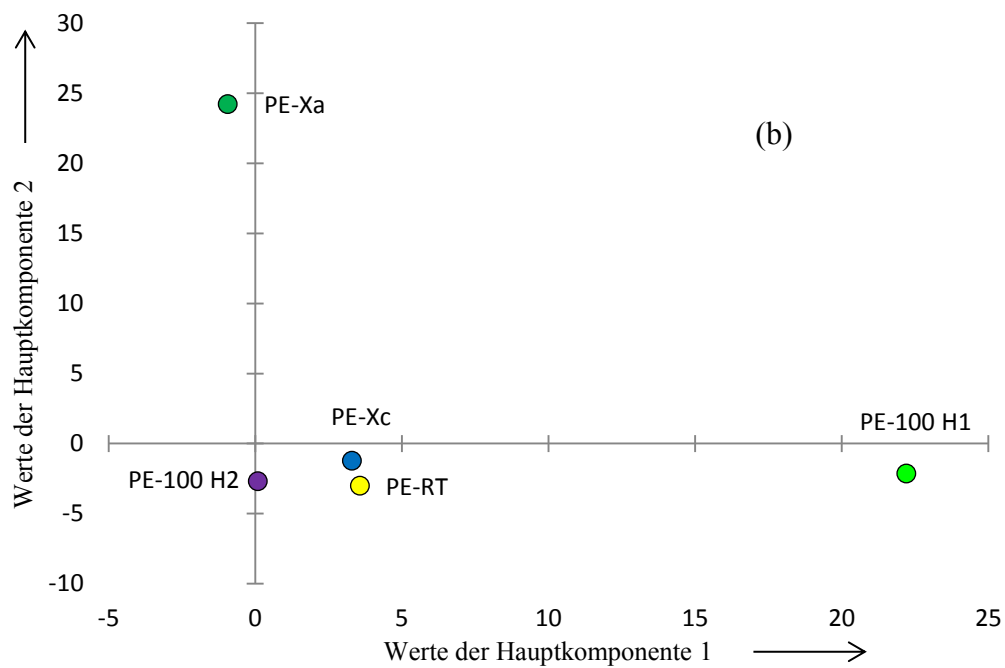
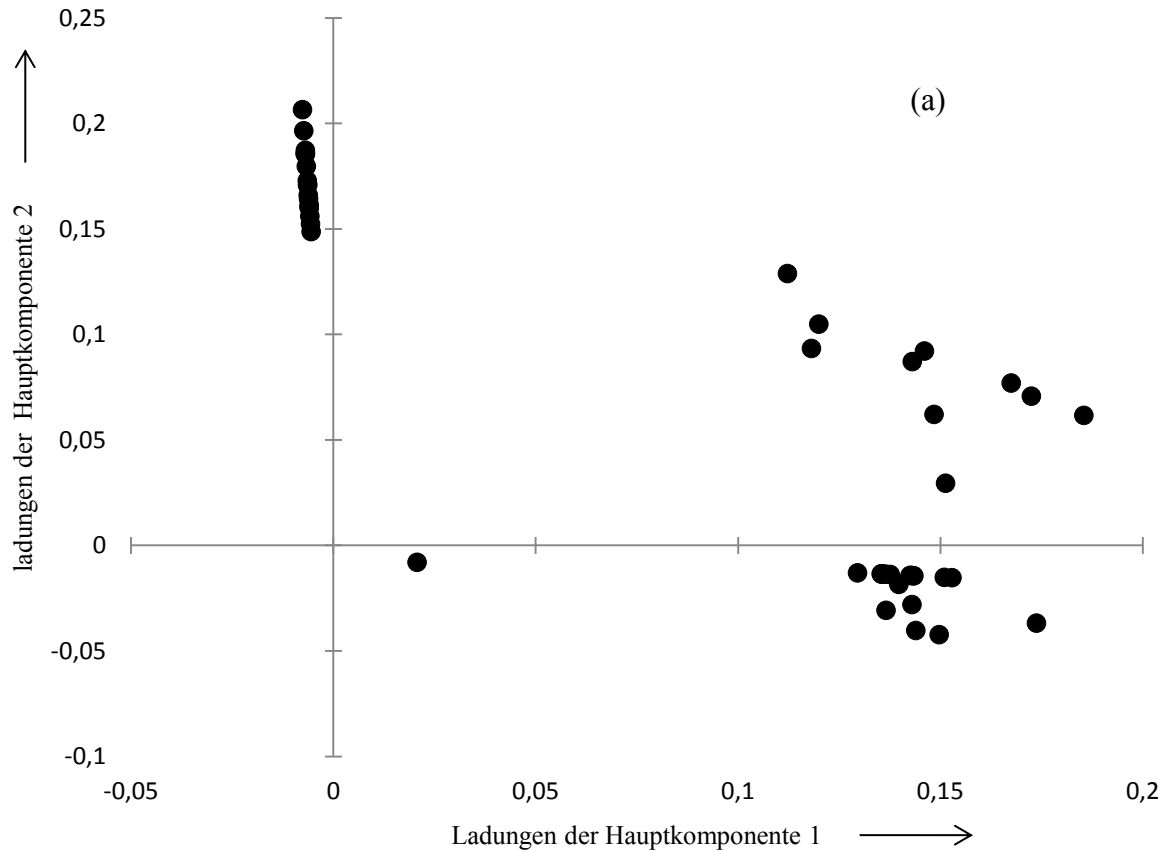


(3)

A11: Graphische Darstellung der Ladungen der Hauptkomponenten 1 und 2 des Datensatzes ESI+ mit der angewendeten Standardisierungsmethode Pareto (a) und Auto-skalierung (b).



A12: Ladungsplot des Datensatzes ESI- (a) und die dazugehörige graphische Darstellung der Hauptkomponentenwerte (b). von Hauptkomponente 1: (41,9 %) und Hauptkomponente 2 (40,5 %).



A13: Peakliste der detektierten Substanzen als $[M-H]^-$ -Ion. Material :PE-Xa.

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xa, PE-Xc, PE-100 H1	1	6,12	171,0664	171,0663	0,7	11813	$C_8H_{12}O_4$	3
PE-Xa, PE-Xc, PE-100 H1	2	5,76	189,0775	189,0768	3,5	50730	$C_8H_{14}O_5$	2
PE-Xa, PE-Xc, PE-100 H1, PE-RT	3	7,08	195,0667	195,0663	2,1	7587	$C_{10}H_{12}O_4$	5
PE-Xa	4	10,16	213,0566	213,0557	3,7	1644125	$C_{13}H_{10}O_3$	9
PE-Xa, PE-Xc, PE-100 H1	5	11,62	239,1294	239,1289	2,2	14207	$C_{13}H_{20}O_4$	4
PE-Xa	6	9,60	241,0519	241,0506	5,3	632787	$C_{14}H_{10}O_4$	10
PE-Xa	7	10,95	247,0175	247,0167	3,1	252243	$C_{13}H_9O_3Cl$	9
PE-Xa	8	11,09	253,0876	253,0870	2,3	19758	$C_{16}H_{14}O_3$	10
PE-Xa	9	9,80	271,0613	271,0612	0,4	30313	$C_{15}H_{12}O_5$	10
PE-Xa, PE-Xc, PE-100 H1, PE-RT	10	12,86	277,1816	277,1809	2,5	8912	$C_{17}H_{26}O_3$	5
PE-Xa	11	12,24	280,9788	280,9778	3,7	57510	$C_{13}H_8O_3Cl_2$	9
PE-Xa	12	6,81	285,0803	285,0802	0,3	23909	$C_{13}H_{18}O_5S$	5
alle Materialien	13	10,87	293,1773	293,1772	0,4	416702	$C_{18}H_{22}N_4$	10

Fortsetzung Anhang A13

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
alle Materialien	14	10,81	309,1716	309,1707	2,8	89479	$C_{17}H_{26}O_5$	5
PE-Xa	15	9,18	315,0876	315,0874	0,6	65497	$C_{17}H_{16}O_6$	10
PE-Xa	16	11,01	321,0744	321,0742	2,0	33063	$C_{15}H_{10}N_6O_3$	14
alle Materialien	17	9,60	327,1818	327,1813	2,4	39216	$C_{17}H_{28}O_6$	4
PE-Xa	18	14,15	339,1605	339,1602	0,9	22287	$C_{21}H_{24}O_4$	10
PE-Xa	19	9,60	505,0907	505,0902	1,0	115939	$C_{26}H_{14}N_6O_6$	23
PE-Xa	20	11,02	599,1912	599,1923	1,8	29136	$C_{34}H_{32}O_{10}$	19

A14: Peakliste der detektierten Substanzen als $[M+H]^+$ -Ion. Material :PE-Xc

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-Xc	1	7,72	354,2482	354,2486	1,2	17130	$C_{16}H_{35}NO_7$	0
PE-Xc	2	12,47	372,2140	372,2133	1,8	15467	$C_{19}H_{36}NP_3$	4
PE-Xc	3	8,00	414,2690	414,2698	1,8	36940	$C_{18}H_{39}NO_9$	0
PE-Xc	4	11,94	459,2457	459,2449	1,7	13092	$C_{20}H_{34}N_4O_8$	6
PE-Xc	5	10,98	477,2203	477,2199	0,8	13541	$C_{19}H_{42}O_7P_2S$	0
PE-Xc	6	8,23	502,3213	502,3222	1,8	14426	$C_{22}H_{47}NO_{11}$	0

A15: Peakliste der detektierten Substanzen als $[M+H]^+$ -Ion. Material :PE-RT

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-RT	1	11,88	295,1902	295,1904	0,6	26146	$C_{17}H_{26}O_4$	5
PE-RT	2	12,88	497,2995	497,3000	0,9	24032	$C_{23}H_{41}N_6O_4P$	7

A16: Peakliste der detektierten Substanzen als $[M+H]^+$ -Ion. Material :PE-100 H2.

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-100 H2	1	4,68	115,0866	115,0866	0,1	19867	$C_5H_{10}N_2O$	2
PE-100 H2	2	4,28	144,1380	144,1383	2,0	47843	$C_8H_{17}NO$	1
PE-100 H2	3	5,34	186,1484	186,1489	2,4	172617	$C_{10}H_{19}NO_2$	2
PE-100 H2	4	4,16	202,1798	202,1802	1,8	32450	$C_{11}H_{23}NO_2$	1
PE-100 H2	5	6,45	228,2316	228,2322	2,6	16128	$C_{14}H_{29}NO$	1
PE-100 H2	6	4,10	246,2062	246,2064	0,7	157679	$C_{13}H_{27}NO_3$	1
PE-100 H2	7	4,98	272,1851	272,1856	2,0	39581	$C_{14}H_{25}NO_4$	3
PE-100 H2	8	4,54	302,1963	302,1962	0,3	254419	$C_{15}H_{27}NO_5$	3
PE-100 H2	9	4,88	316,2117	316,2118	0,5	714590	$C_{16}H_{29}NO_5$	3
PE-100 H2	10	4,59	346,2225	346,2224	0,2	52107	$C_{17}H_{31}NO_6$	3
PE-100 H2	11	5,06	360,2375	360,2381	1,6	23670	$C_{18}H_{33}NO_6$	3
PE-100 H2	12	4,70	390,2483	390,2486	0,8	17541	$C_{19}H_{35}NO_7$	3
PE-100 H2	13	12,07	444,2741	444,2745	0,8	13815	$C_{26}H_{37}NO_5$	9

Fortsetzung Anhang A16

Vorkommen	lfd.-Nr.	t_R in min	m/z gemessen	m/z berechnet	Abweichung in ppm	Intensität	mögliche Summenformel	DBE
PE-100 H2	14	6,25	469,3268	469,3272	0,9	11224	C ₂₅ H ₄₄ N ₂ O ₆	5
PE-100 H2	15	4,50	485,3577	485,3577	0,1	85722	C ₂₈ H ₅₃ O ₂ PS	3

Danksagung

Die Promotion als externer Doktorand ist immer verbunden mit der besonderen Situation, nicht ständig am Lehrstuhl präsent zu sein. Eine Betreuung ist deshalb immer eine große Herausforderung.

Seitens der Universität gilt daher mein Dank Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax für die wissenschaftliche Betreuung, stete Bereitwilligkeit zur Diskussion sowie die Anregungen und Ratschläge.

Herrn PD Dr. Wolf von Tümpling möchte ich für die Anfertigung des zweiten Gutachtens danken sowie für die ausführliche Diskussion des ersten Entwurfes der Dissertation.

Mit Freude habe ich zur Kenntnis genommen, dass viele ehemalige Mitglieder des Lehrbereichs Umweltanalytik mich unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Frau Dr. Anne-Christin Warskulat und Herrn Dr. Stefan Möller. Sie standen mir mit vielen Ratschlägen und hilfreichen Anregungen zur Seite und haben meine Fachtexte geprüft.

Herrn Dr. Wolfgang Möller, langjähriger Geschäftsführer des Instituts für Wasser- und Umweltanalytik in Luisenthal bin ich sehr dankbar dafür, dass er es mir ermöglicht hat, im Unternehmen zu promovieren. Seine enorme Begeisterung und Leidenschaft für das Thema waren für mich immer wieder inspirierend.

Die freundliche Arbeitsatmosphäre mit allen sowohl derzeitigen als auch ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Wasser- und Umweltanalytik habe ich sehr zu schätzen gelernt, da sie keineswegs selbstverständlich ist. Bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Gabriele Kellner, Frau Franziska Wiegand, Herrn Marcus Triebel, Herrn Martin Roth und Herrn Sebastian Spiegler für die Unterstützung in der zeitaufwändigen Laborarbeit. Frau Anja Wobst und Herrn Andreas Raab gilt mein Dank für das Verständnis in der freien Gestaltung meiner Arbeitszeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Die herzliche und umfassende Betreuung des Zweckverbandes Landeswasserversorgung in Langenau, insbesondere durch Herrn Dr. Wolfgang Schulz, Herrn Tobias Bader und Frau Marina Bischoff, haben mir viel Freude bereitet. Ein großes Dankeschön für Bereitschaft zur Messung von Proben, die mehrtägige Einweisung in die Auswertesoftware der Non-Target-Analytik und die stete Diskussionsbereitschaft.

Frau Ramona Schuster vom Umweltbundesamt in Bad Elster danke ich für Ihr offenes Ohr in allen Fragen zur Produktprüfung und die Bereitschaft für intensive Gespräche vor Ort und am Telefon.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern und Freunden für die Unterstützung und das Verständnis während dieser arbeitsreichen Zeit. Besondere Anerkennung verdienen Lisa Perko, Lönny, Carno und Anton.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift